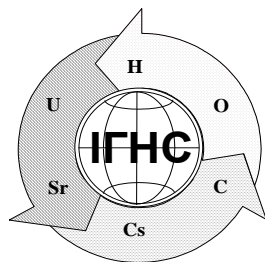


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНА УСТАНОВА
«ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА НАН УКРАЇНИ»



ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ІНСТИТУТУ ГЕОХІМІЇ НАВКОЛИШНЬОГО
СЕРЕДОВИЩА
випуск 25

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ
ИНСТИТУТА ГЕОХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
выпуск 25

COLLECTED SCIENTIFIC PAPERS
INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY
Issue 25

Київ 2016

Редакційна колегія

Головний редактор БЕЛЄВЦЕВ Р. Я. член кор. НАНУ

Заступники головного редактора:

БОНДАРЕНКО Г. М. д-р геол.-мін. наук

ВЕРХОВЦЕВ В. Г. д-р геол. наук

Члени редколегії:

Горлицький Б. О. д-р геол.-мін. наук

Дівізінюк М. М. д-р фіз.-мат. наук

Долін В. В. д-р геол. наук

Забулонов Ю. Л. член кор. НАНУ, д-р техн. наук

Ковач В. О. канд. техн. наук

Лисиченко Г. В. член кор. НАНУ, д-р техн. наук

Ольховик Ю. О. канд. геол.-мін. наук

Чумаченко С. М. д-р техн. наук

Шабалін Б. Г. д-р геол.-мін. наук

Шраменко І. Ф. канд. геол.-мін. наук

Ярошук М. О. д-р геол.-мін. наук

Яцишин А. В. д-р техн. наук

Відповідальні секретарі:

Демченко Л. В. канд. фіз.-мат. наук

Сушук К. Г. канд. геол.-мін. наук

Наукові редактори: Белєвцев Р. Я., Лисиченко Г. В.,
Бондаренко Г. М.

Адреса редакції

Україна, МСП 03680, м. Київ-142, пр. Палладіна 34-А
(38-044) 423-81-35;

e-mail: igns@i.com.ua ; demchenko.lara@gmail.com

Редакційна підготовка до друку Демченко Л. В.

Технічний секретар редакційної колегії Фесай О.П.

Редактор-перекладач англійського тексту Задвернюк Г. П.

Комп'ютерна верстка Демченко Л. В.

Дизайн обкладинки Тугучов О. В.

Editorial Board

Editor-in-Chief R. BELEVTSSEV Cor. Member NASU

Deputies Editor-in-Chief:

G. BONDARENKO D. Sc. (Geol.-Min.)

V. VERHOVTSEV D. Sc. (Geol.)

Members of editorial board:

B. Gorlitskyi D. Sc. (Geol.-Min.)

M. Divizinyuk D. Sc. (Phys.-Mat.)

V. Dolin D. Sc. (Geol.)

Yu. Zabulonov. Cor. Member NASU, D.Sc. (Tech.),

V. Kovach Ph.D (Tech.),

G. Lisichenko Cor. Member NASU, D.Sc. (Tech.),

Yu. Ol'hovik. Ph. D (Geol.-Min.)

S. Chumachenko D. Sc. (Tech.),

B. Shabalin D. Sc. (Geol.-Min.)

I. Sramenko Ph. D. (Geol.-Min.)

M. Yaroshuk D. Sc. (Geol.-Min.)

A. Yatsyshyn D. Sc. (Tech.),

Responsible secretaries:

Demchenko L.V. Ph.D (Phys.-Mat.)

Suschuk K.G. Ph. D. (Geol.-Min.)

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

Editorship Addresses

Ukraine, MCP 03680, Kyiv-142, Palladin av. 34-A
(38-044) 423-81-35;

e-mail: igns@i.com.ua ; demchenko.lara@gmail.com

Editorial preparation is to printing of L. Demchenko

Technical secretary of editorial college O. Phesay .

Editor-translator of English text G. Zadvernyuk

Computer make-up of L. Demchenko

Cover Design O. Tuguchov

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

Свідцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації серія KB №19790-9090 ПР від 27. 07. 2012 р

Збірник представлений в інтернет-джерелах наукової періодики на сайті Національної бібліотеки ім. В. І. Вернадського і наукометричній електронній базі даних РІНЦ як фахове видання в галузі геологічних і технічних наук

З М І С Т

Попов О. О., Яцишин А. В., Артемчук В. О. МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ЕКСПЕРТНИХ МЕТОДІВ ТА СИСТЕМ ДЛЯ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ В ЗОНАХ ВПЛИВУ АЕС.....	5
Забулонов Ю. Л., Буртняк В. М., Одукалець Л. А. СИСТЕМА ДЛЯ РАДІАЦІЙНОГО КОНТРОЛЮ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ ТА БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	17
Ольховик Ю. А. ОБ УЧЕТЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ СВОЙСТВ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ ПРИ ОЦЕНКЕ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАХОРОНЕНИЯ НА КОМПЛЕКСЕ «ВЕКТОР».....	26
Пушкарьов О. В., Руденко І. М., Кошелєв М. В., Скрипкін В. В., Долін В. В. (мол), Приймаченко В. М. МІНЕРАЛЬНИЙ АДСОРБЕНТ ТРИТІО НА ОСНОВІ САПОНІТУ ТА ЦЕОЛІТУ.....	38
Бобков В. М., Долін В. В. ІЗОТОПНИЙ ОБМІН ТРИТІО В ПРОЦЕСІ ВЕГЕТАЦІЇ ВЕРБИ.....	49
Бондарь Ю. В., Коромысличенко Т. И. КОМПОЗИТНЫЙ АДСОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН С ОСАЖДЕННЫМ СЛОЕМ ФЕРРОЦИАНИДА КАЛИЯ-НИКЕЛЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ^{137}CS ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД.....	56
Ярошенко К. К., Бортнік Є. В., Кузенко С. В., Колябіна І. Л., Бондаренко Г. М. ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ КОБАЛЬТУ-60 ТА МАРГАНЦЮ-54 ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ СОРБЕНТАМИ З БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РОЗЧИНІВ	64
Кукуєва В. В. ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОНВЕРСІЇ ХЛАДОНУ CBrClF_2 НА ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ РЕЧОВИНИ.....	74
Баклажко В. А., Колябіна І. Л., Перкатий К. Є. МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ШЛАКІВ ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКОГО МЕТАЛУРГІЙНОГО КОМБІНАТУ В ЯКОСТІ СОРЕБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	82
Бородіна Н. А., Кононенко Л. В., Висотенко О. О. ОЦІНКА ЗАБРУДНЕННЯ СВИНЦЕМ ҐРУНТУ ПРИЛЕГЛОЇ ДО АВТОМОБІЛЬНОЇ ДОРОГИ ТЕРИТОРІЇ.....	89
Шкапенко В. В., Кадошников В. М., Мусич Е. Г., Парамонова Н. К., Єдинач А. В. ТРАНСФОРМАЦІЯ КЕРОСИНА В ҐРУНТАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЧВЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ.....	98
Фомин Ю. А., Заборовская Л. П., Кравчук З. Н. ГЕОЛОГО-ГЕНЕТИЧЕСКОЕ СОПОСТАВЛЕНИЕ РУД ЗОЛОТА И УРАНА ЮРЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КИРОВОГРАДСКОГО МЕГАБЛОКА (УКРАИНСКИЙ ЦИТ).....	107
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.....	122

CONTENTS

A. Popov, A. Yatsyshyn, V. Artemchuk POSSIBILITY OF USING THE EXPERT METHODS AND SYSTEMS TO SOLVE ECOLOGICAL SAFETY ISSUES AT THE ZONES OF NPPS INFLUENCE.....	5
Yu. Zabulonov, V. Burtnyak, L. Odukalets THE SYSTEM FOR RADIATION CONTROL OF FOODSTUFFS AND BUILDING MATERIALS	17
Yu. Olhovyk ABOUT THE UNCERTAINTY OF PROPERTIES OF ENGINEERING BARRIERS IN LONG-TERM SAFETY ASSESSING OF SURFACE DISPOSAL AT THE «VECTOR» COMPLEX	26
A. Pushkarev, I. Rudenko, M. Koshelev, V. Skripkin, V. Dolin (Jr.), V. Prymachenko MINERAL ADSORBENT OF TRITIUM BASED ON SAPONITE AND ZEOLITE.....	38
V. Bobkov, V. Dolin ISOTOPIC EXCHANGE OF TRITIUM IN THE PROCESS OF WILLOW VEGETATION.....	49
Yu. Bondar, T. Koromyslichenko COMPOSITE ADSORBENT BASED ON POLYPROPYLENE FIBERS WITH DEPOSITED LAYER OF POTASSIUM-NICKEL FERROCYANIDE FOR CONCENTRATION OF ¹³⁷ CS FROM CONTAMINATED WATERS.....	56
K. Yaroshenko, E. Bortnik, S. Kuzenko, I. Koliabina, G. Bondarenko FEATURES OF COBALT-60 AND MANGANESE-54 EXTRACTION KINETICS ON NATURE AND MODIFIED SORBENTS FROM COMPOUNDING SOLUTIONS.....	64
V. Kukueva THEORETICAL STUDY OF CONVERSION OF HALON CBrClF ₂ INTO ENVIRONMENTAL FRIENDLY SUBSTANCES.....	74
V. Baklazhko, I. Koliabina, K. Perkatyi USE DNIEPRODZERZHINSKY SLAG STEEL MILL AS SORPTION MATERIALS.....	82
N. Borodina, L. Kononenko, O. Visotenko EVALUATION OF LEAD CONTAMINATION OF CAR ROAD AREA SOIL.....	89
V. Shkapenko, V. Kadoshnikov, E. Musich, N. Paramonova, A. Yedynach TRANSFORMATION OF KEROSENE IN SOIL UNDER THE ACTION OF SOIL MICROORGANISMS.....	98
Yu. Fomin, L. Zaborovskaya, Z. Kravchuk GEOLOGICAL-GENETIC COMPARISON OF THE GOLD AND URANIUM ORES OF YURIEVSKOYE DEPOSIT OF KIROVOGRADSKY MEGABLOCK (UKRAINIAN SHIELD).....	107
INFORMATION .FOR AUTHORS.....	122

УДК 504.06 : 65.012.16 : 004.891

МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ЕКСПЕРТНИХ МЕТОДІВ ТА СИСТЕМ ДЛЯ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ В ЗОНАХ ВПЛИВУ АЕС

Попов О. О., Яцишин А. В., Артемчук В. О.

Попов О. О. д. т. н., ст. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», sasha_popov1982@mail.ru.

Яцишин А. В. д. т. н., пров. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», andic@ua.fm.

Артемчук В. О. к. т. н., докторант, Інститут проблем моделювання в енергетиці ім. Г. Є. Пухова Національної академії наук України, ak24avo@gmail.com.

В роботі розглянуто питання можливостей використання сучасних експертних методів та систем для підтримки прийняття управлінських рішень в сфері екологічної безпеки в зонах впливу АЕС. Здійснено аналіз таких експертних методів, як метод Делфі, метод аналізу ієрархій, метод перехресного впливу. Дані методи застосовуються в різних сферах народного господарства для прийняття ефективних управлінських рішень. Жоден із них сам по собі не розв'язує визначену проблему, а є складовими системної методології. Метод Делфі ґрунтується на припущенні, що на основі думок експертів можна збудувати адекватну модель майбутнього розвитку об'єкта прогнозування. Метод аналізу ієрархій не приписує особі, що приймає рішення, якого-небудь правильного рішення, а дозволяє їй в інтерактивному режимі знайти такий варіант, який найкращим чином узгоджується з його розумінням суті проблеми і вимогами до її вирішення. Метод перехресного впливу представляє собою вдосконалений варіант методу аналізу ієрархій і дозволяє передбачати можливе виникнення майбутніх подій, екстраполюючи на майбутнє відомі дані. Аналіз можливостей даних методів показав їх високу практичну корисність для прийняття ефективних управлінських рішень в умовах невизначеності в різних сферах народного господарства. В роботі також розглянуті питання побудови експертних систем, їх переваг та недоліків, сфер застосування та перспектив їх подальшого розвитку. Отримані результати будуть використані для побудови модуля експертних оцінок інформаційно-аналітичної експертної системи для оцінки екологічного впливу АЕС на навколишнє природне середовище.

Ключові слова: невизначеність, експертний метод, експертна система, управління, екологічна безпека, атомна електростанція.

Вступ

Більшість сучасних методів прогнозування оснований на використанні достатньо широкої ретроспективної інформації, що дозволяє розкрити тенденції і закономірності, взаємозв'язок показників, що склалися в «передісторії». Але в управлінні виробництвом чи раціональним природокористуванням трапляються випадки, коли інформаційний масив надмірно обмежений або зовсім відсутній. А в деяких випадках статистичні дані неможливо отримати або для їх отримання потрібен значний час. Прийняти рішення в таких умовах, тобто в умовах невизначеності, коли та чи інша дія породжує багато можливих наслідків, причому ймовірності цих наслідків невідомі, важко і ризиковано. Тому при недостатності чи взагалі відсутності інформації розробка прогнозу не тільки не виключається, а, навпаки, стає особливо актуальною і практично важливою, тому що таким чином можна понизити рівень невизначеності та підвищити достовірність управлінських рішень. Особливо складні проблеми виникають, коли необхідно дати перспективні оцінки якісно новим процесам і явищам, які раніше не траплялись в суспільному житті і про які, природно, відсутня будь-яка інформація [1-3].

Можливість вирішення названих проблем, навіть в умовах відсутності теоретичних обґрунтувань, досягається за рахунок умілого використання досвіду, інтуїції та знань спеціалістів, вчених, що працюють над розв'язанням відповідних проблем: науково-дослідні роботи, впровадження розробок і т.д.

Методи, які ґрунтуються на припущенні про те, що на базі думок спеціалістів в певній галузі знань можна побудувати адекватну картину майбутнього розвитку з урахуванням всіх можливих зсувів та стрибків, отримали назву методів експертиз або методів експертних оцінок [1, 4, 5].

Постановка задачі

В роботах [6, 7] розглядались питання розробки концепції створення інформаційно-аналітичної експертної системи для оцінки екологічного впливу АЕС України на навколишнє природне середовище в зонах їх спостереження. До складу даної системи будуть входити різні функціональні модулі, одним з яких є модуль експертних оцінок щодо екологічного ризику від негативних техногенно-екологічних впливів АЕС на населення прилеглих територій та довкілля.

В основу даного модуля будуть покладені сучасні експертні методи, які дозволять вирішувати поставлені задачі та принципи побудови експертних систем такого типу.

Для його побудови необхідно виконати аналіз сучасних експертних методів та дослідити питання побудови експертних систем, визначити їх переваги та недоліки, що і є метою даної роботи.

Матеріали і методи досліджень

При числовому визначенні ризику аварії чи надзвичайної ситуації, пов'язаної зі збитком для навколишнього середовища, прогностичні експертні оцінки відображають індивідуальне судження спеціалістів відносно перспектив розвитку негативної події. Методи експертних оцінок засновані на мобілізації професійного досвіду та інтуїції фахівців-експертів. Такі методи оцінки ризику використовують формальну теорію ухвалення рішень в умовах невизначеності.

У разі природних, техногенно-екологічних та соціальних надзвичайних ситуацій центральною фігурою та суб'єктом прийняття рішень виступає особа, яка приймає рішення (ОПР). Для допомоги у пошуку рішення ОПР залучає експертів і консультантів, які є фахівцями певних предметних галузей, у тім числі з питань технології й організації процесів прийняття і впровадження рішень. Експерти й консультанти відповідають за обґрунтованість рекомендацій, які вони готують для ОПР, проте вони не підміняють ОПР у виборі рішення.

Серед експертних методів оцінки небезпеки і ризику найбільш поширеними є метод Делфі, метод перехресного впливу, метод аналізу ієрархій. Загальна характеристика цих методів наведена у роботах [1, 8-10]. Їх ще називають методами технологічного передбачення. Слід зазначити, що жоден із них сам по собі не розв'язує проблему. Ці методи розглядаються як складові системної методології.

Згідно методу Делфі, який розробила американська компанія Rand Corporation, проводиться індивідуальне опитування експертів у формі анкет для визначення відносної важливості і термінів здійснення гіпотетичних подій. Основна ідея методу полягає у необхідності отримати взаємоузгоджені (консенсусні) висновки групи експертів щодо поведінки в майбутньому однієї або декількох пов'язаних між собою характеристик системи, які викликали інтерес.

У подальшому анкети обробляють і формують колективну думку групи експертів; визначають та узагальнюють аргументи на користь різних суджень; усю інформацію повідомляють експертам. Учасників експертизи просять переглянути оцінки і пояснити причини своєї незгоди з колективним судженням. Ця процедура повторюється 3-4 рази. У результаті відбувається звуження діапазону оцінок. Одержаний результат вважають консенсусним. Недоліком цього методу є неможливість урахування впливу на експертів, який чинять організатори опитування під час складання анкет.

Для визначення відповідності потенційного експерта певним вимогам використовують стосовно нього анкетне опитування. Окрім того, часто вдаються до способу самооцінювання компетентності експерта щодо аналізованого питання. Кількісну оцінку компетентності потенційного експерта визначають за формулою [1, 11]:

$$K = 0,5 \left(\sum_{j=1}^m V_j / \sum_{j=1}^m V_{j \max} + \lambda / P \right),$$

де V_j – вага градації, яку перекреслив експерт по j -ій характеристиці, в анкеті, бали; $V_{j \max}$ – максимальна вага (границя шкали) j -тої характеристики в балах; m – загальна кількість характеристик компетентності в анкеті; λ – вага характеристики, перекресленої експертом у шкалі самооцінки, в балах; P – границя шкали самооцінки експерта, бали.

Зауважимо, що обробка результатів експертних оцінок щодо відносної важливості окремих характеристик полягає в ранжуванні оцінок важливості, даних експертами. Кожна оцінка, дана i -им експертом, виражається числом натурального ряду чисел. Сума рангів S_j , дана експертами характеристиці j ($j = 1, \dots, m$), визначається за формулою:

$$S_j = \sum_{i=1}^k R_{ij},$$

де R_{ij} – ранг оцінки, даної i -им експертом j -ій характеристиці; n – кількість експертів.

Ступінь узгодженості членів всієї експертної групи часто обчислюють за допомогою коефіцієнта конкордації. Коефіцієнт конкордації, обчислюваний за сукупністю усіх характеристик, має вигляд:

$$W = 12 \sum_{j=1}^m d_j^2 / \left(n^2 (m^3 - m) - n \sum_{i=1}^n T_i \right),$$

де $d_j = S_j - \bar{S}$, а $\bar{S} = \sum_{j=1}^m S_j / m$; величина $T_i = \sum_{l=1}^L (t_l^3 - t_l)$ розраховується за наявності рівних рангів; n – кількість груп рівних рангів, t_l – кількість рівних рангів у кожній групі, L – кількість груп зв'язних (однакових) рангів).

Коефіцієнт конкордації приймає значення у межах від 0 до 1. За $W = 1$ маємо повну узгодженість думок експертів, за $W = 0$ – повну неузгодженість. Низьке значення цього коефіцієнта може бути отримане як при відсутності спільності думок усіх експертів, так і внаслідок протилежних думок між підгрупами експертів, хоча всередині підгрупи узгодженість може бути високою.

Для виявлення ступеня узгодженості думок експертів часто використовують коефіцієнт парної рангової кореляції:

$$\rho_{\alpha, \beta} = 1 - \sum_{j=1}^m \psi_j^2 / \left(\frac{1}{6} (m^3 - m) - \frac{1}{12} (T_\alpha + T_\beta) \right),$$

де ψ_j – різниця (по модулю) величин рангів j -тої характеристики, поставлених експертами α та β , $\psi_j = |R_{\alpha j} - R_{\beta j}|$; T_α , T_β – показники зв'язних рангів оцінок експертів α та β .

Коефіцієнт парної рангової кореляції може приймати значення від -1 до +1. Значення $\rho = 1$ відповідає повній узгодженості думок двох експертів. Значення $\rho = -1$ означає, що думка одного експерта протилежна думці другого. Для визначення рівня значущості коефіцієнтів W і ρ можна використати критерій χ^2 .

На першому етапі застосування метод перекресного впливу також ґрунтується на використанні висновків експертів щодо подій, які могли б охарактеризувати майбутнє в певний інтервал часу. Як тільки визначено найважливіші події \tilde{I}_i , $i = 1, \dots, N$, що можуть адекватно охарактеризувати сценарії розвитку негативних подій, оцінюють імовірності

здійснення кожної з цих подій. Їх визначають як прості чи вихідні ймовірності $P_0(\tilde{I}_1), \dots, P_0(\tilde{I}_N)$.

Наступним кроком є побудова так званої матриці перехресного впливу. Вона має розмірність $N \times N$, де N – число вибраних подій. Ця матриця визначає взаємний вплив подій. Після цього оцінюють ймовірності того, що означені події відбудуться: $(P_i(\tilde{I}_s))$, $i = 1, \dots, N$.

З метою отримання оцінки ймовірності $P_i(\tilde{I}_s)$ використовують методи моделювання складних систем, зокрема метод імітаційного моделювання, метод стохастичного моделювання та деякі інші.

Після отримання оцінки ймовірностей $(P_i(\tilde{I}_s))$ здійснюють ще один етап моделювання, застосовуючи наведені методи для отримання оцінок можливого сценарію, що виникає за певних конкретних умов: $(P_N(\tilde{N}_j))$, $j = 1, \dots, 2n$. Кількість цих оцінок визначають числом $2n$. Наведений метод на першому етапі фактично використовує метод Делфі, результати якого застосовують для обчислення оцінок ймовірностей можливих сценаріїв розвитку подій відповідно до описаної процедури.

Метод аналізу ієрархій є методом розв'язання багатокритеріальних завдань з ієрархічними структурами, які включають як помітні, так і непомітні фактори. Він розроблений американським математиком Т. Сааті на початку 90-х років минулого століття [9]. Метод базується на парних порівняннях. Експерт у процесі парних порівнянь не тільки вибирає у кожній парі більш небезпечну характеристику чи територію у кожній парі, але й вказує, у скільки разів один елемент переважає другий за ознакою, що розглядається. Алгоритм цього методу складається з таких етапів [2, 9, 12]:

1. Визначення цілі (фокусу) проблеми.
2. Системний аналіз та структуризація проблеми у вигляді ієрархічної моделі (ціль, критерії, альтернативи).
3. Формування бази даних (БД) характеристик (альтернатив) (їх кількісні значення, при відсутності – експертні оцінки).
4. Формулювання запитань для порівняння елементів усіх рівнів ієрархії та підготовка анкет для опитування експертів.
5. Заповнення матриць попарних порівнянь елементів кожного рівня групою експертів, до складу якої входить системний аналітик.
6. Визначення власних векторів матриць попарних порівнянь їх нормування.
7. Оцінка узгодженості суджень експерта на основі відношення узгодженості.
8. Перевірка узгодженості матриць порівнянь. Якщо матриці узгоджені, то п. 9, якщо ні – то перехід на п. 5.
9. Визначення локальних та глобальних пріоритетів (вагових коефіцієнтів) кожного з елементів ієрархії.
10. Визначення найкращої альтернативи.

Наприклад, для скінченної множини альтернатив $X = \{x_1, \dots, x_m\}$ побудуємо за результатами парних порівнянь матрицю $A = \|a_{ij}\|$ розмірності $(m \times m)$, кожний елемент якої a_{ij} являє собою оцінку відносної переваги об'єкта x_i в порівнянні з об'єктом x_j ($i, j = \overline{1, m}$), визначену експертом відповідно до рекомендацій щодо використання відповідної шкали відносної важливості елементів. Припустимо, що (w_1, \dots, w_m) – набір істинних відносних цінностей кожного з елементів множини X . Якби відповіді експерта були цілком

узгодженими між собою, слід очікувати виконання співвідношень $a_{ij} = w_i / w_j$ для усіх $i, j = \overline{1, m}$. Це означає, зокрема, що потрібно покладати $a_{ij} = 1$ і $a_{ji} = 1/a_{ij}$ для усіх $i, j = \overline{1, m}$.

У випадку повної узгодженості між собою елементів матриці A має силу співвідношення:

$$A \begin{pmatrix} w_1 \\ \vdots \\ w_m \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} w_1 \\ \vdots \\ w_m \end{pmatrix}.$$

Це означає, що вектор відносних важливостей $(w_1, \dots, w_m)^T$ є власним вектором матриці A та відповідає власному числу λ цієї матриці. Більш того, λ – це найбільше власне значення матриці A , а всі інші її власні значення дорівнюють нулю. Зазначені властивості цілком узгодженої матриці використовуються для випадків, коли відповіді експерта будуть містити похибки, а саме: після побудови матриці результатів парних порівнянь A відносні переважання об'єктів визначають як компоненти такого її власного вектора w , який відповідає найбільшому власному числу λ_{\max} цієї матриці. Чим ближче λ_{\max} наближається до p , тим краще узгодженими між собою є відповіді експерта щодо відносної переважності об'єктів. Сааті вводить індекс узгодженості J :

$$J = (\lambda_{\max} - p) / (p - 1),$$

де p – число порівнюваних елементів, λ_{\max} – найбільше власне значення матриці A .

Якщо значення цього індексу становить 10% щодо еталонного (табл. 1), то результати опитування експерта вважаються задовільними. У противному випадку експерт повинен уточнити свої оцінки відносної важливості об'єктів у парних порівняннях.

Якщо є велика кількість критеріїв, що підлягатимуть порівнянню, метод Сааті є достатньо громіздким. Ця властивість притаманна усім методам, які засновані на парному порівнянні вихідних елементів [9].

Таблиця 1. Еталонні значення показника узгодженості залежно від кількості об'єктів, що порівнюються

Кількість об'єктів	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Еталонне значення	0,58	0,90	1,12	1,24	1,32	1,41	1,45	1,49	1,51	1,54	1,56	1,57	1,59

Експертні системи (ЕС) – це клас комп'ютерних програм, які пропонують рекомендації, проводять аналіз, виконують класифікацію, дають консультації і ставлять діагноз. Вони орієнтовані на розв'язування задач, вирішення яких вимагає проведення експертизи людиною-спеціалістом. На відміну від програм, що використовують процедурний аналіз, ЕС розв'язують проблеми у вузькій предметній площині (конкретній області експертизи) на основі логічних міркувань. Такі системи часто можуть знайти розв'язок задач, які неструктуровані і неточно визначені. Вони через використання евристик компенсують відсутність структурованості, що корисно в ситуаціях, коли недостатня кількість необхідних даних або часу виключає можливість проведення повного аналізу [13, 14].

Основою ЕС є сукупність знань, яка структурується для спрощення процесу прийняття рішення. Для спеціалістів в галузі штучного інтелекту термін “знання” означає інформацію, що потрібна програмі для того, щоб вона вела себе інтелектуально. Ця інформація приймає форму фактів або правил. Факти і правила не завжди правдиві або неправильні, інколи існує деяка міра неправильності в достовірності факту або точності правила. Якщо сумнів виражається явно, то він називається коефіцієнтом впевненості.

На сьогодні одержав розвиток напрямок використання концепції банку знань – автоматичний синтез знань. Проблема синтезу знань, або індуктивного висновку, безсумнівно, складніша і глобальніша, ніж аналіз наявних знань, що відбувається в ЕС. По суті, мова тут йде про надання електронній обчислювальній машині (ЕОМ) елементів творчого мислення, характерного для людини. Про вичерпне вирішення цієї проблеми не може бути і мови ні найближчим часом, ні в доступному для огляду майбутньому. Досягне на даний час рішення полягає в створенні механізмів знань у рамках окремих проблемно-орієнтованих галузей, у яких можливий синтез на основі деякого набору правил, що володіють повнотою щодо можливих ситуацій створення знань [10].

Основою ЕС є знання. Знання – це цілісна і систематизована сукупність понять про закономірності природи, суспільства і мислення, нагромаджена людством в процесі активної перетворюючої діяльності і спрямована на подальше пізнання і зміни об'єктивного світу. Знання з предметної ділянки називається база знань (БЗ). БЗ ЕС містить факти (дані) і правила (способи подання знань). Механізм висновку містить: інтерпретатор, який визначає, як застосовувати правила для виводу нових знань, та диспетчерів, що встановлюють порядок застосування цих правил.

ЕС містить три типи знань:

1. структуровані знання про предметну область – після того, як ці знання виявлені, вони не змінюються;
2. структуровані динамічні знання – змінні знання з предметної області, які оновлюються по мірі виявлення нової інформації;
3. робочі знання, які використовуються для розв'язування конкретної задачі або проведення консультації.

Всі перераховані знання зберігаються в БЗ. Для її побудови потрібно провести опитування спеціалістів, які є експертами в конкретній предметній області, а потім систематизувати, організувати та індексувати отриману інформацію для простоти її використання.

Існує багато способів представлення знань в сучасних ЕС. Найчастіше використовується такі три методи представлення знань: правила, семантичні сітки та фрейми.

Термін «фрейм» у 1975 році ввів М. Мінський, як визначення структури даних для представлення стереотипних ситуацій. В цьому випадку модель даних представляється комбінацією трьох компонентів:

- множини структур даних, об'єкти яких входять до складу БД;
- множини операцій, які використовуються для пошуку та модифікації даних;
- множини обмежень цілісності, які явно чи неявно визначають множину допустимих станів елементів БД.

Представлення знань, що базується на правилах, побудовано на використанні виразу вигляду – «якщо» (умова) – «тоді» (дія). Якщо ситуація (факти) в задачі задовольняє правило «якщо», тоді використовується дія, що визначається частиною «тоді». Співставлення частин «якщо» (правил з фактами) може утворити так званий ланцюжок виводу. Правила забезпечують природний спосіб опису процесів, що керуються складним і швидкозмінним середовищем. За допомогою правил можна визначити, як ЕС буде реагувати на зміну даних і при цьому не потрібно заздалегідь вказувати блок-схему управління обробкою даних [2].

В програмі традиційного типу передачі управління і використання ресурсів здійснюються послідовними кроками, а розгалуження має місце тільки в заздалегідь вибраних точках. Цей спосіб добре діє для проблем, які допускають алгоритмічні рішення. Для задач, хід розв'язування яких керується самими даними і де розгалуження швидше норма, ніж виняток, цей спосіб малоефективний. Використання правил спрощує пояснення дій ЕС і дозволяє людині відслідкувати хід виводу. Можна розглядати фрейми і семантичні сітки, як методи представлення знань, що базуються на фреймах. Таке представлення знань

використовує сітку вузлів, що пов'язуються відношеннями і організовуються ієрархічно. Кожен вузол представляє собою концепцію, яка може бути представлена атрибутами і значеннями, пов'язаними з цим вузлом. Вузли, які знаходяться на нижніх рівнях в ієрархії, автоматично наслідують властивості вузлів, що займають вище становище. Ці методи звичайно забезпечують ефективний шлях класифікації того чи іншого об'єкту (події).

Багато правил ЕС є евристичними, тобто емпіричними правилами, або спрощеннями, які ефективно обмежують пошук рішення. Евристика – це сукупність логічних прийомів і методологічних правил теоретичного дослідження і пошуку істини, методика пошуку доведення. Евристичні правила – неформальні правила, які використовуються з метою підвищення ефективності пошуку в даній предметній ділянці. Такі підходи до розв'язування проблем швидше властиві людському мисленню «взагалі», для якого властива поява «догадки» про шлях їх вирішення з наступною перевіркою отриманого рішення. Евристичному методу протиставлявся алгоритмічний (процедурний) метод, більше характерний для комп'ютера, який інтерпретувався як механічне здійснення заданої послідовності кроків, яка однозначно приводила до розв'язку. ЕС використовують евристики через те, що поставлені задачі важкі і до кінця незрозумілі. Ці задачі не підлягають чіткому математичному аналізу або алгоритмічному рішення. Алгоритмічний метод гарантує визначене коротке або оптимальне рішення задачі, тоді як евристичний метод дає прийнятне або раціональне рішення. Знання в ЕС організовані таким чином, щоб знання про предметну ділянку відокремити від загальних (наприклад, як вирішувати задачу, або знання про те, як взаємодіяти з користувачем).

У системах, заснованих на концепції банку знань, реалізуються функції дедуктивного висновку – від узагальнених знань, що подаються в БЗ, здійснюється перехід до конкретних знань, що формулюються для вирішення заданої практичної задачі [4, 11].

При розробці ЕС прийнято поділяти її на три основних модулі: БЗ; машину логічного висновку; інтерфейс із користувачем. БЗ містить знання, що відносяться до конкретної прикладної області, у тому числі окремі факти, правила, що описують відносини чи явища, а також, можливо, методи, евристики і різні ідеї, що відносяться до рішення задач у цій прикладній області. Машина логічного висновку вміє активно використовувати інформацію, що міститься в БЗ. Інтерфейс із користувачем відповідає за безперебійний обмін інформацією між користувачем і системою; він також дає користувачу можливість спостерігати за процесом рішення задач, що протікають у машині логічного висновку.

Прийнято розглядати машину висновку й інтерфейс як один великий модуль, який зазвичай називають оболонкою ЕС, чи, для стислості, просто оболонкою.

В описаній вище структурі власне знання відділені від алгоритмів, що використовують ці знання. Такий поділ зручно по наступним розумінням. БЗ, мабуть, залежить від конкретного додатка. З іншого боку, оболонка, принаймні в принципі, незалежна від додатків. Таким чином, розумний спосіб розробки ЕС для декількох додатків зводиться до створення універсальної оболонки, після чого для кожного додатка досить підключити до системи нову БЗ. Зрозуміло, усі ці БЗ повинні задовольняти тому самому формалізму, що оболонка «розуміє». Практичний досвід показує, що для складних ЕС сценарій з однією оболонкою і багатьма БЗ працює, не так гладко, як би цього хотілося, за винятком тих випадків, коли прикладні області дуже близькі. Проте, навіть якщо перехід від однієї прикладної області до іншої вимагає модифікації оболонки те, принаймні основні принципи її побудови звичайно вдається зберегти [1, 2, 5].

Для створення оболонки, за допомогою якої можна проілюструвати основні ідеї і методи в області ЕС, можна дотримувати наступного плану:

- Вибрати формальний апарат для представлення знань.
- Розробити механізм логічного висновку, що відповідає цьому формалізму.
- Додати засобу взаємодії з користувачем.
- Забезпечити можливість роботи в умовах невизначеності.

У роботі ЕС можна виділити два основних режими: режим придбання знань і режим рішення задачі (режим консультації або режим використання). У режимі придбання знань спілкування з ЕС здійснює експерт (за допомогою інженера знань).

Використовуючи компонент придбання знань, експерт описує проблемну область у виді сукупності фактів і правил. Іншими словами, «наповнює» ЕС знаннями, що дозволяють їй самостійно вирішувати задачі з проблемної області.

Відзначимо, що цьому режимові при традиційному підході до програмування відповідають етапи: алгоритмізації, програмування і налагодження, виконувани програмістом. Таким чином, на відміну від традиційного підходу у випадку ЕС розробку програм здійснює не програміст, а експерт, що не володіє програмуванням.

У режимі консультацій спілкування з ЕС здійснює кінцевий користувач, якого цікавить результат і (або) спосіб його одержання. Необхідно відзначити, що в залежності від призначення ЕС користувач може:

- не бути фахівцем у даній предметній області, і в цьому випадку він звертається до ЕС за результатом, що не вміє одержати сам;
- бути фахівцем, і в цьому випадку він звертається до ЕС з метою прискорення одержання результату, покладаючи на ЕС рутинну роботу.

Слід зазначити, що на відміну від традиційних програм ЕС при рішенні задачі не тільки виконують запропоновану алгоритмом послідовність операцій, але і сама попередньо формує неї.

Добре побудована ЕС має можливість самонавчатися на розв'язуваних задачах, поповнюючи автоматично свою БЗ результатами отриманих висновків і рішень [2, 11].

Особливості ЕС, що відрізняють їх від звичайних програм, полягають у тім, що вони повинні володіти:

1. Компетентністю, а саме:
 - Досягати експертного рівня рішень (тобто в конкретній предметній області мати той же рівень професіоналізму, що й експерти-люди).
 - Бути вмілою (тобто застосовувати знання ефективно і швидко, уникаючи, як і люди, непотрібних обчислень).
 - Мати адекватну робастність (тобто здатність лише поступово знижувати якість роботи по мірі наближення до границь діапазону компетентності або припустимої надійності даних).
2. Можливістю до символічних міркувань, а саме:
 - Представляти знання в символічному виді.
 - Переформулювати символічні знання. З точки зору штучного інтелекту символ – це рядок знаків, що відповідає змісту деякого поняття. Символи поєднують, щоб виразити відносини між ними. Коли відносини представлені в ЕС вони називаються символічними структурами.
3. Глибиною, а саме:
 - Працювати в предметній області, що містить важкі задачі.
 - Використовувати складні правила (тобто використовувати або складні конструкції правил, або велику їхню кількість).
4. Самосвідомістю, а саме:
 - Досліджувати свої міркування (тобто перевіряти їх правильність).
 - Пояснювати свої дії.

Існує ще одна важлива відмінність ЕС. Якщо звичайні програми розробляються так, щоб щораз породжувати правильний результат, то ЕС розроблені для того, щоб поводитися як експерти. Вони, як правило, дають правильні відповіді, але іноді, як і люди, здатні помилятися.

В традиційних програмах для рішення складних задач, теж можуть виникати помилки. Але їх дуже важко виправити, оскільки алгоритми, що лежать у їхній основі, явно в них не сформульовані. Отже, помилки нелегко знайти і виправити. ЕС, подібно людям, мають потенційну можливість вчитися на своїх помилках [1, 2, 4].

Технологія розробки ЕС, містить у собі шість етапів: етапи ідентифікації, концептуалізації, формалізації, виконання, тестування, дослідної експлуатації. Розглянемо більш докладно послідовності дій, які необхідно виконати на кожному із етапів [2, 10, 11].

1. На етапі ідентифікації необхідно виконати наступні дії:
 - визначення задачі, що підлягають рішенням і меті розробки,
 - визначення експертів і типу користувачів.
2. На етапі концептуалізації:
 - проводиться змістовний аналіз предметної області,
 - виділяються основні поняття і їхні взаємозв'язки,
 - визначаються методи рішення задач.
3. На етапі формалізації:
 - вибираються програмні засоби розробки ЕС,
 - визначаються способи представлення усіх видів знань,
 - формалізуються основні поняття.
4. На етапі виконання (найбільш важливе і трудомісткому) здійснюється наповнення експертом БЗ, при якому процес придбання знань розділяють на:
 - «витяг» знань з експерта,
 - організацію знань, що забезпечує ефективну роботу ЕС;
 - представлення знань у виді, зрозумілому для ЕС.

Процес надбання знань здійснюється інженером по знаннях на основі діяльності експерта.

5. На етапі тестування експерт і інженер по знаннях з використанням діалогових і пояснювальних засобів перевіряють компетентність ЕС. Процес тестування продовжується доти, поки експерт не вирішить, що система досягла необхідного рівня компетентності.

6. На етапі дослідної експлуатації перевіряється придатність ЕС для кінцевих користувачів. За результатами цього етапу можлива істотна модернізація ЕС.

Процес створення ЕС не зводиться до строгої послідовності цих етапів, тому що в ході розробки приходиться неодноразово повертатися на більш ранні етапи і переглядати прийняті там рішення.

ЕС відзначаються певними перевагами при використанні. Зокрема, ЕС [2, 8]:

- переважає можливості людини при вирішенні надзвичайно громіздких проблем;
- не має упереджених думок, тоді як експерт користується побічними знаннями і легко піддається впливу зовнішніх факторів;
- не робить поспішних висновків;
- забезпечує діалоговий режим роботи;
- дозволяє працювати з інформацією, що містить символічні змінні;
- забезпечує коректну роботу з інформацією, яка містить помилки, за рахунок використання імовірнісних методів досліджень;
- дозволяє проводити одночасну обробку альтернативних версій;
- по вимозі пояснює хід кроків реалізації програми;
- забезпечує можливість обґрунтування рішення та відтворення шляху його прийняття.

Але навіть найкращі з існуючих ЕС мають певні обмеження у порівнянні з людиною-експертом, які зводяться до наступного [2, 14]:

1) Більшість ЕС не цілком придатні для широкого використання. Якщо користувач не має деякого досвіду роботи з цими системами, у нього можуть виникнути серйозні труднощі. Багато ЕС доступні лише тим експертам, які створювали їх БЗ. Тому потрібно паралельно

розробляти відповідний інтерфейс, який би забезпечив кінцевому користувачу властивий йому режим роботи.

2) Можливості системи не завжди зростають після сеансу експертизи, навіть коли проявляються нові знання.

3) Все ще залишається проблемою приведення знань, отриманих від експерта, до вигляду, який забезпечував би їх ефективне використання.

4) ЕС, як правило, не можуть набувати якісно нових знань, не передбачених під час розробки, і тим більше не володіють здоровим глуздом. Людина-експерт при розв'язанні задач звичайно звертається до своєї інтуїції або здорового глузду, якщо відсутні формальні методи рішення або аналоги розв'язування даної проблеми.

ЕС можуть використовуватися для: інтерпретації, діагностики, моніторингу, передбачення, планування, проектування.

ЕС можна використовувати в прогнозування, планування, контролі, управлінні та навчанні. Наприклад, ЕС вже застосовуються в банківській справі в таких напрямках:

- програмах аналізу інвестиційних проектів;
- програмах аналізу стану валютного, грошового та фондового ринку;
- програмах аналізу кредитоспроможності чи фінансового стану підприємств і банків.

Процес створення ЕС значно змінився за останні роки. Завдяки появі спеціальних інструментальних засобів побудови ЕС значно скоротились терміни та зменшилась трудомісткість їх розробки. Інструментальні засоби, що використовуються при створенні ЕС, можна розбити на три класи [2, 11]:

- мови програмування, орієнтовані на створення ЕС (Ліпс, Пролог, Smalltalk, FRL, Interlisp та такі загальноновживані, як: Сі, Асемблер, Паскаль, Фортран, Бейсик);
- середовища програмування (Delphi, Java);
- пусті ЕС (оболонка EXSYS Professional 5.0 for Windows).

На американському і західноєвропейських ринках систем штучного інтелекту організаціям, які бажають створити ЕС, фірми-розробники пропонують сотні інструментальних засобів для їх побудови. Нараховуються тисячі розроблених вузькоспеціалізованих ЕС. Це свідчить про те, що ЕС складають дуже вагомий частину програмних засобів [3, 13].

Висновки

Аналіз таких сучасних експертних методів, як метод Делфі, метод перехресного впливу, метод аналізу ієрархій, показав їх високу практичну корисність для прийняття ефективних управлінських рішень в умовах невизначеності в різних сферах народного господарства.

В роботі також розглянуті питання побудови експертних систем, їх переваг та недоліків, сфер застосування та перспектив їх подальшого розвитку.

Отримані результати будуть покладені в основу розробки модуля експертних оцінок щодо екологічного ризику від негативних техногенно-екологічних впливів АЕС на населення прилеглих територій та довкілля. Даний програмний модуль буде однією із основних частин комп'ютеризованої інформаційно-аналітичної експертної системи для оцінки екологічного впливу АЕС на навколишнє природне середовище.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Грабовецький Б. Є.* Методи експертних оцінок: теорія, методологія, напрямки використання : монографія / Б. Є. Грабовецький. – Вінниця : ВНТУ, 2010. – 171 с.
2. *Литвак Б. Г.* Экспертные технологии в управлении : учеб. пособие, 2-е изд. /Б. Г. Литвак. – М. : Изд. «Дело», 2004. – 400 с.
3. *Попов О. О.* Використання експертних методів в задачах екологічної безпеки навколишнього середовища / О. О. Попов // «Хімічна і радіаційна безпека: проблеми і рішення» : Матеріали другої міжнародної конференції, 27-30 травня 2014 р. – Ужгород, 2014. – С. 67-68.

4. Злобина Н. В. Управленческие решения : учеб. пособие. / Н. В. Злобина. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 80 с.
5. Трофимова Л. А. Управленческие решения / Л. А. Трофимова, В. В. Трофимов. –СПб. : Изд-во СПбГУ ИТМО, 2011. – 192 с.
6. Барбашев С. В. Розширення функціональних можливостей радіоекологічного моніторингу природного середовища в районах розташування АЕС щодо прийняття управлінських рішень / С. В. Барбашев, Г. В. Лисиченко, О. О. Попов // Ядерна енергетика та довкілля. – Київ : ДНІЦ СКАР, 2014. – № 2(4). – С. 12-18.
7. Попов О. О. Концепція інформаційно-експертної системи для оцінки екологічного впливу АЕС на навколишнє середовище / О. О. Попов // Матеріали XXXIII Щорічної науково-технічної конференції „Моделювання”, 15-16 січня 2014 р. : тези допов. – К. : ІПМЕ ім. Г. Є Пухова НАН України, 2014. – С. 5-6.
8. Орлов А. И. Теория принятия решений. Учебное пособие / А. И. Орлов. – М. : Издательство „Март”, 2004. – 656 с.
9. Саати Т. Принятие решений. Метод анализа иерархий / Т. Саати – М. : Радио и связь, 1993. – 278 с.
10. Чудновская С. Н. Управленческие решения: учебник / С. Н. Чудновская. – М.: Эксмо, 2007. – 368 с.
11. Колпаков В. М. Теория и практика принятия управленческих решений : учеб. пособие, 2-е изд., перераб. и доп. / В. М. Колпаков. – Киев : МАУП, 2004. – 504 с.
12. Подиновский В. В. Методы принятия решений. Теория и методы многокритериальных решений : хрестоматия / сост. В. В. Подиновский. – М. : ГУ-ВШЭ, 2005. – 242 с.
13. Лисиченко Г. В. Методологія оцінювання екологічних ризиків / Г. В. Лисиченко, Г. А. Хміль, С. В. Барбашев. – О. : Астропринт, 2011. – 368 с.
14. Филинов Н. Б. Разработка и принятие управленческих решений: Учеб. пособие / Н. Б. Филинов. – М. : ИНФРА-М, 2010. – 308 с.

REFERENCES

1. B. Grabovec'kyj Metody ekspertnyh ocinok: teoriya, metodologiya, naprjamky vykorystannja : monografija [Methods of expert assessments: Theory, Methodology, directions of use: monograph] / B. Je. Grabovec'kyj. – Vinnycja : VNTU, 2010. – 171 s. [in Russian]
2. B. Litvak Jekspertnye tehnologii v upravlenii : ucheb. posobie, 2-e uzd [Expert technologies in management: Study Guide, 2nd ed.] / B. G. Litvak. – М. : Izd. «Delo», 2004. – 400 s. [in Russian]
3. O. Popov Vykorystannja ekspertnyh metodiv v zadachah ekologichnoi' bezpeky navkolyshn'ogo seredovyshha [The use of expert methods in problems of ecological safety of the environment] / O. O. Popov // «Himichna i radiacijna bezpeka: problemy i rishennja» : Materialy drugoi' mizhnarodnoi' konferencii', 27-30 travnja 2014 r. – Uzhgorod, 2014. – S. 67-68. [in Ukrainian]
4. N. Zlobina Upravlencheskie reshenija: ucheb. posobie. [Management decision : Study Guide] / N. V. Zlobina. – Tambov : Izd-vo Tamb. gos. tehn. un-ta, 2007. – 80 s. [in Russian]
5. L. Trofimova Upravlencheskie reshenija [Management decision] / L. A. Trofimova, V. V. Trofimov. – SPb.:Izd-vo SPbGU ITMO, 2011. – 192 s. [in Russian]
6. S. Barbashev Rozshyrennja funkcional'nyh mozhlyvostej radioekologichnogo monitoryngu pryrodnogo seredovyshha v rajonah roztashuvannja AES shhodo pryjnjattja upravlins'kyh rishen' [Expanding the functionality of radiological monitoring of the environment in the areas of the NPP for management decisions] / S. V. Barbashev, G. V. Lysychenko, O. O. Popov // Jaderna eneretyka ta dovkillja (Nuclear energy and the environment). – Kyi'v : DNIC SKAR, 2014. – № 2(4). – S. 12-18. [in Ukrainian]
7. O. Popov Koncepcija informacijno-ekspertnoi' systemy dlja ocinky ekologichnogo vplyvu AES na navkolyshnje seredovyshhe [The concept of information and expert systems for environmental impact assessment of NPP on the environment] / O. O. Popov // Materialy XXVIII Shhorichnoi' nauko-ve-tehnicnoi' konferencii' „Modeljuvannja”, 15-16 sichnja 2014 r. : tezy dopov. – K. : IPME im. G. Je Puhova NAN Ukrai'ny, 2014. – С. 5-6. [in Ukrainian]
8. A. Orlov Teorija prinjatija reshenij. Uchebnoe posobie [Theory of decision making. Study Guide] / A. I. Orlov. – М. : Izdatel'stvo „Mart”, 2004. – 656 s. [in Russian]
9. T. Saati Prinjatje reshenij. Metod analiza ierarhij [Decision making. Method of hierarchy analyses] / T. Saati – М. : Radio i svjaz', 1993. – 278 s. [in Russian]
10. S. Chudnovskaja Upravlencheskie reshenija: uchebnik [Management of decision making: Study Guide] / S. N. Chudnovskaja. – М.: Jeksmo, 2007. – 368 s. [in Russian]
11. V. Kolpakov Teorija i praktika prinjatija upravlencheskih reshenij : ucheb. posobie, 2-e izd., pererab. i dop. [Theory and practice of decision making: Study Giude, 2nd edition., changed and added.] / V. M. Kolpakov. – Kiev : MAUP, 2004. – 504 s. [in Russian]
12. V. Podinovskij Metody prinjatija reshenij. Teorija i metody mnogokriterial'nyh reshenij : hrestomatija [Methods of decision making. Theory and methods of multicriteria decision: chrestomathy] / sost. V. V. Podinovskij. – М. : GU-VShJe, 2005. – 242 s. [in Russian]
13. G. Lysychenko Metodologija ocinjuvannja ekologichnyh ryzykiv [The methodology of evaluation of environmental risks] / G. V. Lysychenko, G. A. Hmil', S. V. Barbashev. – О.: Astroprynt, 2011. – 368 s. [in Ukrainian]

14. N. Filinov Razrabotka i prinjatie upravlencheskih reshenij: Ucheb. posobie [Development and management of decision making: Study Guide] / N. B. Filinov. – M. : INFRA-M, 2010. – 308 s. [in Russian]

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКСПЕРТНЫХ МЕТОДОВ И СИСТЕМ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ В ЗОНАХ ВЛИЯНИЯ АЭС

Попов А. А., Яцишин А. В., Артемчук В. А.

Попов А. А. д. т. н., ст.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», sasha_popov1982@mail.ru.

Яцишин А. В. д. т. н., вед. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», andic@ua.fm.

Артемчук В. А. к. т. н., докторант, Институт проблем моделирования в энергетике им. Г. Е. Пухова Национальной академии наук Украины, ak24avo@gmail.com.

В работе рассмотрены вопросы возможностей использования современных экспертных методов и систем для поддержки принятия управленческих решений в сфере экологической безопасности в зонах влияния АЭС. Осуществлен анализ таких экспертных методов, как метод Дельфи, метод анализа иерархий, метод перекрестного влияния. Данные методы применяются в различных сферах народного хозяйства для принятия эффективных управленческих решений. Ни один из них сам по себе не решает определенную проблему, а являются составными системной методологии. Метод Делфи основывается на предположении, что на основе мнений экспертов можно построить адекватную модель будущего развития объекта прогнозирования. Метод анализа иерархий не приписывает лицу, принимающему решение, какого-либо правильного решения, а позволяет ему в интерактивном режиме найти такой вариант, который наилучшим образом согласуется с его пониманием сути проблемы и требованиями к ее решению. Метод перекрестного влияния представляет собой усовершенствованный вариант метода анализа иерархий и позволяет предвидеть возможное возникновение будущих событий, экстраполируя на будущее известные данные. Анализ возможностей данных методов показал их высокую практическую полезность для принятия эффективных управленческих решений в условиях неопределенности в различных сферах народного хозяйства. В работе также рассмотрены вопросы построения экспертных систем, их преимуществ и недостатков, сфер применения и перспектив их дальнейшего развития. Полученные результаты будут использованы для построения модуля экспертных оценок информационно-аналитической экспертной системы для оценки экологического воздействия АЭС на окружающую среду.

Ключевые слова: неопределенность, экспертный метод, экспертная система, управление, экологическая безопасность, атомная электростанция.

POSSIBILITY OF USING THE EXPERT METHODS AND SYSTEMS TO SOLVE ECOLOGICAL SAFETY ISSUES AT THE ZONES OF NPPS INFLUENCE

A. Popov, A. Yatsyshyn, V. Artemchuk

A. Popov D. Sc. (Tech.), Senior Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», sasha_popov1982@mail.ru.

A. Yatsyshyn D. Sc. (Tech.), Principal Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», andic@ua.fm.

V. Artemchuk Ph. D. (Tech.), Postdoctoral Researcher, Pukhov Institute for Modelling in Energy Engineering (NAS of Ukraine), ak24avo@gmail.com.

The issues of possible use of modern expert methods and systems for decision making support in the field of environmental safety at the zones of NPP influence are considered in the article. The analyses of the methods, as a Delphi method, hierarchy method, method of cross sections is presented. These methods are used in various sectors of the economy to make effective decision-making process. None of them by itself solves a specific problem, but works as an integral system methodology. Delphi method is based on the assumption that on the basis of expert opinion can be done an adequate model for the future development of the object forecasting. Analytic hierarchy does not attribute to the person making a decision, any correct decisions and allows interactively find the option that best agrees with his understanding of the nature of the problem and requirements to its solving. The method of cross-influence is an improved version of the analytic hierarchy process and allows to foresee the possible future occurrences, extrapolating data for the future. Analysis of the possibilities of these methods proved their practical utility for making effective administrative decisions in conditions of uncertainty in various areas of the economy. The issues of expert systems creation, their advantages and disadvantages, applications and prospects for their further development are also considered in the paper. The obtained results will be used to construct a module of expert information and analytical assessments of the expert system for environmental impact assessment of nuclear power plants.

Keywords: uncertainty, expert method, expert system, management, environmental safety, nuclear power plant.

© Попов О. О., Яцишин А. В. Артемчук В. О. МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ЕКСПЕРТНИХ МЕТОДІВ ТА СИСТЕМ ДЛЯ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ В ЗОНАХ ВПЛИВУ АЕС

УДК 53.082.79

СИСТЕМА ДЛЯ РАДІАЦІЙНОГО КОНТРОЛЮ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ ТА БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Забулонов Ю. Л., Буртняк В. М., Одукалець Л. А.

Забулонов Ю. Л., чл.-кор. НАН України, д. т. н., зав. від. ядерно-фізичних технологій ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України» zabulonov@mail.ru;

Буртняк В. М., ст. н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України» burtin@list.ru

Одукалець Л.А., н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України» laoduk@i.ua

В роботі обґрунтована необхідність створення нових технічних засобів для радіаційного контролю гамма випромінювання продуктів харчування та будівельних матеріалів. Наведено основні технічні характеристики створеної системи та її основні переваги над існуючими аналогами. Розроблений спектрометр адаптований до японського ринку. Передбачена можливість діалогу користувача з оператором на японській мові. Радіаційний контроль гамма випромінювання проводиться відповідно до вимог місцевого законодавства (радіаційних норм). Для визначення характеристик приладу було проведено ряд експериментів по визначенню розсіювання результатів вимірювань, яке може бути обумовлено не тільки статистичним характером розпаду і коливань фону, але і іншими випадковими чинниками (апаратурні перешкоди, похибки процедури вимірювань тощо).

Ключові слова: гамма випромінювання, радіаційний контроль, спектрометр

Вступ

Радіоактивне випромінювання є одним з основних природних та техногенних факторів, що впливають на життя і здоров'я людини. В наслідок бурхливого розвитку ядерних технологій (виробництво та випробування ядерної зброї, атомна енергетика, використання іонізуючих джерел випромінювання в народному господарстві та медицині) значно зросло загальне радіоактивне забруднення біосфери. В результаті середні дози опромінення людини досягають подвоєного природного фону і впритул наблизилися до величини, яка визначається як радіаційно небезпечна. Тому в сучасних умовах є неприпустимим додаткове опромінення людини, оскільки воно може різко збільшити ризик виникнення захворювань.

Радіоактивні речовини, які опромінюють організм людини, можуть бути як зовнішніми (потрапляють в організм через легені з повітрям і шкіру), так і внутрішніми (потрапляють в організм через шлунково-кишковий тракт разом з водою і їжею). Біологічний ефект при внутрішньому опроміненні організму значно вищий. У цьому випадку збільшується час опромінення (опромінення відбувається постійно), зменшується геометричне ослаблення потоку енергії (джерело розташоване впритул), неможливе застосування захисту і відбувається вибіркова концентрація радіонуклідів в окремих органах. У зв'язку з тривалим впливом навіть найменші дози радіації здатні викликати в клітинах організму зміни, які призводять до генетичних порушень, злоякісним новоутворенням і різноманітним розладам обмінних процесів організму, його травних, кровотворних і інших функцій.

Досвід вивчення стану навколишнього середовища на забруднених радіацією територіях дозволив екологам зробити висновок про те, що радіонукліди найактивніше надходять в організм людини по ланцюжку «ґрунт – рослина – продукти харчування».

Ядерні катастрофи в Чорнобилі в 1986 році і на Фукусімі в 2011 році ще більш підвищили стурбованість урядових організацій, галузевих підприємств і споживачів стосовно ризику, пов'язаного з можливим радіаційним забрудненням харчових продуктів і питної води.

У більшості країн, в т.ч. в Україні, існують національні програми в галузі харчування, які включають в себе закони про харчові продукти і воду, передбачають жорсткий контроль виробництва, реалізації та вживання харчових продуктів [1].

Згідно з новітніми уявленнями, навіть санітарні нормативи не гарантують повної безпеки людини. Тому проблему радіаційної безпеки потрібно зводити не тільки до забезпечення контролю по запобіганню розповсюдження радіонуклідів обмеженого числа потенційно небезпечних об'єктів, а необхідно виявляти і виміряти будь які радіоактивні забруднення, які присутні у повсякденно вживаній продукції. Таким чином, контроль вмісту радіонуклідів в продуктах харчування (воді, молоці, м'ясі, рисі, злаках, лікарських рослинах, морепродуктах), будівельних матеріалах та інших пробах навколишнього середовища є важливою і актуальною проблемою. Першорядну важливість даної проблеми підкреслила аварія на АЕС Фукусіма в Японії, де в результаті викиду радіоактивних речовин виявилися забруднені значні території. Поверхневе забруднення ґрунтів, житлових і робочих приміщень, водойм, а як наслідок і продуктів харчування, призвело до значного збільшення як зовнішнього, так і внутрішнього опромінення населення. В усіх цих випадках необхідно проводити кількісні вимірювання питомої активності радіонуклідів у великих обсягах. Скорочення часу таких вимірів дозволить значно прискорити і здешевити цю процедуру. Таким чином особливо гостро постала необхідність у системах оперативного контролю радіаційної обстановки на обраних територіях.

Враховуючи важливість і актуальність радіаційного контролю проб води, продуктів харчування та інших об'єктів навколишнього середовища, фахівцями відділу ядерно-фізичних технологій ДУ «ІГНС НАН України» була створена вимірювальна система нового покоління, що дозволяє оперативно з заданою точністю виявляти радіонукліди у вимірюваному зразку.

Метою цієї роботи було проектування, створення, а також оцінка параметрів компактного, недорогого, бездротового гамма-спектрометра з живленням від акумулятора, який може бути використаний для зазначених вище застосувань і прикладних задач.

Результати роботи та їх обговорення

Сьогодні радіаційний контроль продуктів харчування та будівельних матеріалів здійснюється за допомогою спеціалізованих технічних засобів [2]. Основні характеристики найбільш відомих і доступних приладів приведені в табл. 1.

Наведені в табл. 1 дані показують, що існуючі прилади не дозволяють повною мірою проводити швидкий і якісний контроль інтенсивності випромінювання зразків продуктів харчування та будівельних матеріалів. Це викликано перш за все значним часом, який потрібно витратити на вимірювання, щоб досягти необхідної точності. Також прилади мають великі розміри і не зовсім сучасне ІТ середовище.

Гамма-спектрометр «FoodLight» розроблявся як автономний, бездротовий і недорогий радіоізотопний ідентифікатор. Іншими словами «FoodLight» повинен містити в корпусі детекторну та обробну частини, а також бездротовий інтерфейс, що дозволяє з'єднуватися з будь-яким мобільним телефоном чи планшетом. Крім того, спектрометр повинен бути компактным, мати низьке енергоспоживання, а також бути досить простим для серійного виробництва.

Зазначені параметри були досягнуті за допомогою розробки цифрового процесора імпульсних сигналів (АЦП) на базі процесора Cortex-M3 [3]. Цей процесор базується на архітектурі ARMv7-M і був спеціально спроектований для досягнення високої продуктивності (забезпечується продуктивність порядку 1.25 MIPS/МГц) всієї системи в недорогих високо економічних вбудованих додатках. Усі компоненти АЦП були розміщені на виготовленій під замовлення друкованої платі, включаючи аналогову і цифрову

електроніку для обробки сигналу, а також живлення спектрометра, що складається з декількох стабілізаторів напруги. Це означає, що для роботи «FoodLight» потрібно тільки одне джерело живлення з напругою 12 В. Структурна схема спектрометра показана на рис. 1.

Таблиця 1. Характеристики спектрометрів для контролю радіоактивності в продуктах харчування

Параметр	РУГ-91 М	Прогрес-Гамма	СЕГ-001 «АКП-С»-40	МИГ-053
Радіонукліди, активність, яких вимірюються	Cs-137+Cs-134, K-40, Ra-226, Th-232	Ra-226, Th-232, K-40, Cs-137	Ra-226, Th-232, K-40, Cs-137	Cs-134, Cs-137, Co-60, K, Th, Ra
Детектор, мм	CsI з кристалом Ø40x40	NaI(Tl) з кристалом Ø63x63	NaI(Tl) з кристалом Ø40x40	NaI(Tl) з кристалом Ø25x25
Мінімальна активність, яка вимірюється, Бк/кг	3	3	10	17,7
Час вимірювання мінімальної активності, хв.	60	60	60	60
Похибка вимірювання питомої активності Cs-137, %	25 при ймовірності 0.95	10	25	-
Товщина свинцевого захисту, мм	40	50	30	15
Час безперервної роботи, год.	24	8	24	24
Маса, кг	45	120		12
Максимальний об'єм проби, л	0.5	1	0.5	0.5
Комп'ютерний інтерфейс	так	так	так	так
Зберігання показань вимірюваної питомої активності проб в пам'яті приладу	так	так	так	-

Розглянемо пристрій і принцип дії створеної вимірювальної системи (на рис. 2 а і б зображені блок-схема і зовнішній вигляд приладу відповідно). Блок-схема і зовнішній вигляд приладу зображені на рис. 2.

В якості детектора (1) для спектрометра був вибраний сцинтиляційний лічильник, який стикований з чутливим фотоприймачем. Вибір в сторону сцинтиляційних кристалів був зроблений тому, що вони можуть бути компактними, недорогими, забезпечувати ефективну реєстрацію гамма квантів, можуть використовуватися при кімнатній температурі, а також працюють в спектрометричному режимі.

В якості фотоприймача вибрано фотоелектронний помножувач (ФЕП) японської фірми HAMAMATSU Photonics [4]. Ці оптичні чутливі модулі дозволяють проводити точні і

швидкі вимірювання дуже слабких світлових потоків з надзвичайною зручністю використання. Їх компактний корпус пристосований для простого кріплення.

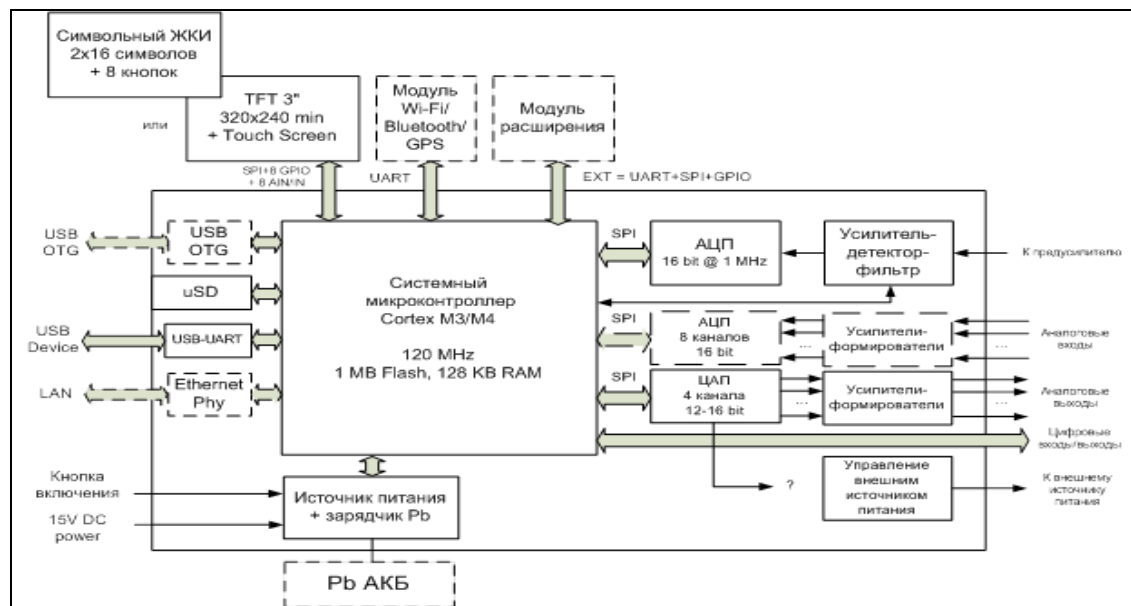


Рис. 1. Структурна схема спектрометра «FoodLight»

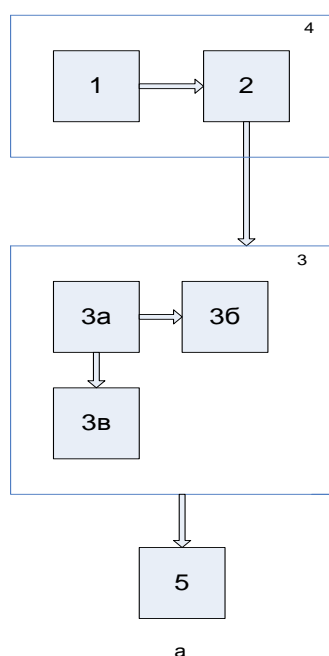


Рис. 2. Спектрометр «FoodLight» (а – блок-схема; б – зовнішній вигляд)

Заряджена частинка (гамма випромінювання), проходячи через люмінесцентну речовину (кристал CsJ (Na) розміром 63х63 мм) разом з іонізацією атомів і молекул збуджує їх. Повертаючись в основний (не збуджений) стан атоми випускають фотони, які в свою чергу, потрапляючи на катод ФЕП, вибивають електрони, в результаті чого на аноді ФЕП виникає електричний імпульс, який надходить на попередній підсилювач (2).

Попередній підсилювач складається з двох секцій: вхідна секція – зарядочутливий каскад з негативним зворотним зв'язком послідовного типу, коефіцієнт посилення якого визначається резистором під лаштування, а височастотна корекція здійснюється ємністю, © Забулонов Ю. Л., Буртяк В. М., Одукалец Л. А. СИСТЕМА ДЛЯ РАДІАЦІЙНОГО КОНТРОЛЮ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ ТА БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

яка включена в ланцюг зворотного зв'язку. Високий коефіцієнт посилення сигналу попереднього підсилювача дозволяє вводити глибокий негативний зворотний зв'язок і, тим самим, стабілізувати параметри схеми. Для захисту зарядочутливого підсилювача введено діод, який обмежує амплітуду вхідних імпульсів на рівні 3 В.

Сформовані по амплітуді і тривалості сигнали з попереднього підсилювача надходять на піковий детектор (3а) блоку амплітудно-цифрового перетворювача (3). Піковий детектор (3а) спільно з амплітудним аналізатором (3в) здійснюють їх оцифровку і кодування, після чого у вигляді цифрового коду заносяться в пам'ять контролера (5).

Сцинтиляційний лічильник з попереднім підсилювачем розміщений в свинцевому екрані захисту (4). Завантаження проби проводиться з верхньої частини приладу з використанням спеціальних посудин Маринеллі (для підвищення ефективності реєстрації випромінювання). Живлення сцинтиляційного лічильника здійснюється за допомогою пристрою живлення (3б), який представляє собою перетворювач постійної низьковольтної напруги в регульовану змінну високовольтну з наступним випрямленням і фільтрацією. Управління встановленим значенням вихідної напруги в блоці здійснюється за рахунок нормованого введення зовнішнього керуючого сигналу в ланцюг опорного джерела системи стабілізації.

«FoodLight» – високочутливий вимірювальний прилад, призначений для проведення вимірювань об'ємної (питомої) (ОА/ПА) активності гамма-випромінюючих радіонуклідів Cs-137, Cs-134, K-40, Ra-226, Th-232 рідких, в'язких, сипучих харчових і не харчових проб на рівні допустимих концентрацій і нижче без приготування проб методом хімічного виділення і концентрації в лабораторних і виробничих умовах.

«FoodLight» являє собою найкращу комбінацію датчиків і лічильників з оригінальним програмним забезпеченням та алгоритмами для обробки імпульсів. Прилад має високу чутливість і стабільність результатів вимірювань. Наші прилади мають широкий спектральний діапазон вимірювань, що підвищує можливість визначення різних видів радіонуклідів. Технічні характеристики приладу наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Технічні характеристики «FoodLight»

Детектор, мм	NaI(Tl) з кристалом Ø63х63
Товщина свинцевого захисту, мм	40
Енергетична роздільна здатність, %	6.5
Діапазон вимірювання питомої (об'ємної) активності, Бк/кг:	
при вимірюванні Cs-137, Cs-134	2 – 12000
при вимірюванні K-40	50 - 12000
при вимірюванні Ra-226	15 - 12000
при вимірюванні Th-232	10 - 12000
Мінімальна активність по Cs-137 для детектора, Бк/кг	2
Режим експрес-вимірювання ОА, хв	1-5
Стандартний об'єм вимірювальних проб в посудині Маринеллі, л	1,00 ± 0,01
Власний фон, імп./с	Не більше 5
Час встановлення робочого режиму, хв	Не більше 10
Час безперервної роботи, год	Не менше 24
Нестабільність показів радіометра за 24 год. безперервної роботи, %	Не більше 5
Середнє напрацювання на відмову, год	Не менше 4000
Маса, кг	Не більше 100

При роботі приладу кожні 8 секунд відбувається розрахунок активності зразка, який вимірюється. Протягом вимірювання на приладі відбувається індикація кольором (появлення певного кольору при перевищенні встановленого порогу інтенсивності). В діапазоні вимірювань до 40 Бк горить зелений індикатор, в діапазоні вимірювань від 40 до 100 Бк загоряється жовтий індикатор, в діапазоні понад 100 Бк спалахує червоний індикатор. Діапазон сигналізації контролю вимірів регулюється оператором. По завершенню вимірювання результат виводиться на РК-екран в одиницях Бк/кг або Бк/л. Дійсні значення вимірної активності висвітлюються постійно, а їх оновлення проводиться через кожні 8 с.

Вимірювання та обробка результатів проводиться автоматично. При вимірюванні питомої активності значення ваги проби в грамах вводиться оператором.

При бажанні оператор може проводити вимірювання і з ПК (для цього розроблено спеціальне програмне забезпечення). Також режим вимірювання з ПК дозволяє виводити на екран і аналізувати отриманий спектр (рис. 3).

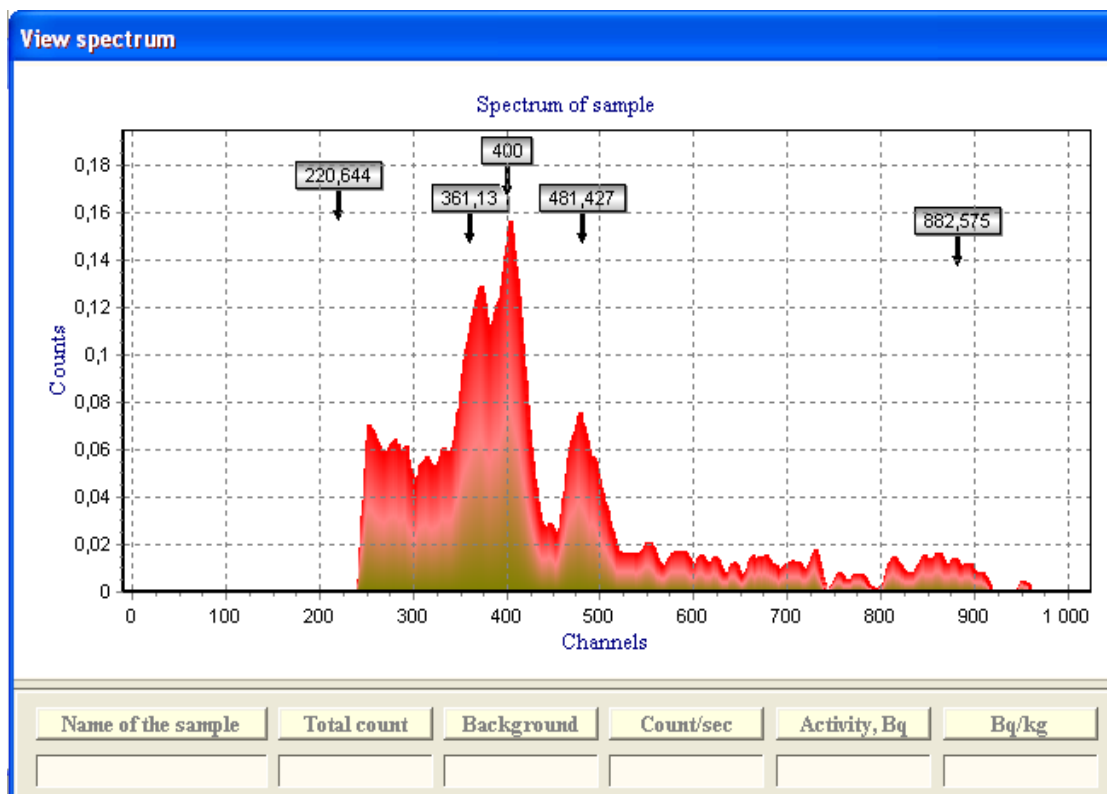


Рис. 3. Спектр рису, який забруднений Cs-137 та Cs-134 (рис привезений із Японії)

Прилад адаптований до японського ринку. Діалог з оператором може відбуватися на японській мові. Вимірювання проводяться відповідно до вимог місцевого законодавства (радіаційних норм). Пристрій має важливу функцію - швидке сортування проб, які вимірюються. “FoodLight” дозволяє, **не чекаючи закінчення виміру, виявити забруднений продукт!**

При визначенні характеристик приладу було проведено ряд експериментів по визначенню розсіювання результатів вимірювань, яке може бути обумовлено не тільки статистичними характером розпаду і коливаний фону, але і іншими випадковими чинниками (апаратурні перешкоди, похибки процедури вимірювань тощо). Ця характеристика визначається наступним чином. Проводиться серія вимірювань і по завершенню перевіряється відповідність розподілу результатів вимірювань закону Пуассона. Для оцінки ступеня близькості розподілу вимірювань до пуассонівського (теоретичного) розподілу розраховують критерій χ^2 :

$$\chi_p^2 = (n-1) \frac{s_N^2}{\sigma_{n(N)}^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2}{\bar{N}} \quad (1)$$

Вибіркова дисперсія s^2

$$s_x = \sqrt{s_x^2} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (2)$$

враховує всі джерела випадкових похибок при реєстрації імпульсів, а дисперсія σ^2

$$\sigma_{n(N)}^2 = \bar{N} \quad (3)$$

тільки статистику радіоактивного розпаду.

Різниця між теоретичним розподілом і розподілом експериментальних вимірювань вважається несуттєвою, якщо експериментальна величина $\chi_{\text{експ}}^2$ не перевищує табличного значення $\chi_{0,05}^2$ для заданого рівня значущості ($p = 0,05$) і даного числа ступенів свободи f . Статистичний характер радіоактивного розпаду дає можливість перевірити стабільність (надійність) роботи реєструючого приладу. З цією метою в строго однакових умовах було проведено 10 послідовних вимірів N_i тривалістю 5 хв. для проби зі швидкістю рахунку $1000 \div 3000$ імп./хв. Використовуючи рівняння 1, 2, 3, обчислюємо вибірку дисперсію, дисперсію розподілу Пуассона і значення χ^2 – критерію (табл. 3):

Таблиця 3. Вибірка вимірювань активності пробного зразка

№№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Результати вимірювань (N_i , імп)	7256	7268	7096	7010	7180	7116	6999	7129	7056	7200

$$\sigma_{n(N)}^2 = 7131, \quad S = 8967.$$

Розраховане значення $\chi_{\text{експ}}^2$ порівнюємо зі значенням $\chi_{0,05}^2$ для рівня значущості $p = 0,05$ і числа ступенів свободи $f = 9$ ($\chi_{0,05}^2 = 16,9$).

Так як значення $\chi_{\text{експ}}^2 = 11,32$ менше, ніж $\chi_{0,05}^2 = 16,9$ можна вважати, що апаратні перешкоди, які повинні порушити пуассонівський характер розподілу числа реєстрованих імпульсів, відсутні. В іншому випадку розбіжність між спостережуваним розподілом і розподілом Пуассона визнавалася б значущою, що свідчило б про наявність випадкових похибок, пов'язаних із нестабільністю роботи приладу.

Спектрометр “FoodLight”, ПК та бездротовий інтерфейс управління та передачі даних Wi-Fi являють собою закінчену функціональну програмно-апаратну систему.

Висновки

Таким чином основними перевагами розробленого спектрометра “FoodLight” є:

- можливість проводити вимірювання як в стаціонарних, так і в мобільних умовах
- висока чутливість (5 Бк) і стабільність результатів при незначних масо-габаритних характеристиках (вага 100 кг, товщина захисту 40 мм)
- висока енергетична роздільна здатність (6.5 %) підвищує точність ідентифікації радіонуклідів
- широкий спектральний діапазон вимірювань від 0.5 KeV до 3 MeV підвищує можливість визначення різних видів радіонуклідів

- експрес-вимірювання ПА (ОА) за час вимірювання (1 – 5) хв
- прилад може працювати як автономно, так і в складі ПК (комплектуються програмним забезпеченням)
- прилад володіє колірною індикацією. Діапазони контролю вимірювань регулюються оператором
- є можливість контролю за роботою приладу з відстані (наявність Wi-Fi)
- виготовлення приладу не потребує значних витрат
- акумуляторне живлення спектрометра і бездротовий інтерфейс управління та передачі даних Wi-Fi забезпечують можливість роботи без відповідних кабелів, що істотно спрощує роботу на забрудненій місцевості тому, що усуває необхідність контролю стану кабелів, їхньої дезактивації та інше.
- сучасний ергономічний і естетичний зовнішній вигляд приладу не порушує інтер'єр приміщення, в якому він розміщується. Сучасний дизайн є безпечним для людини.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гигиенические нормативы: Уровни освобождения радиоактивных материалов от регулирующего контроля. — Утв. Постановлением Главного гос. Санитарного врача Украины от 30.06.2010 №22.— К., 2010.— 6 с.
2. Лисиченко Г.В., Забулонов Ю.Л., Алексеева Е.В., Буртняк В.М. Многофункциональный анализатор для радиологических исследований строительных материалов // 36.наук.ст. 6-а міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення» - Алушта, 2010, с. 177-183.
3. Інтернет ресурс <http://www.rlocman.ru/review/article.html?di=62815>
4. Інтернет ресурс http://www.compitech.ru/html.cgi/arhiv/03_04/stat_38.htm

REFERENCES

1. .Hihienicheskie normativi: Urovni osvobozhdeniya radioaktivnikh materialov ot rehyliuushcheho kontrolya. Utv. Postanovleniem Glavnogo Gos. Sanitarnogo vracha Ukrainy (2010). [Hygienic standards: Levels release of radioactive materials from regulatory control. Approved by the Chief State Sanitary Doctor of Ukraine] Kiev, №22 – 6с.[in Russian]
2. G. Lysychenko, Yu. Zabulonov, E. Alekseeva, V. Burtnyak (2010). Mnohofunkzhyonalyyi analizator dlia radiolohicheskikh issledovanyi stroitelnykh materyalov. 6-a Mizhнародna naukovo-praktichna konferentsiia "Ekologichna bezpeka: problemy i shliakhy virishenia" [Multi-function analyzer for radiological examinations of building materials. 6th International scientific-practical conference "Environmental Security: Problems and Solutions"]. Alushta: [in Russian]
3. Internet resource <http://www.rlocman.ru/review/article.html?di=62815>
4. Internet resource http://www.compitech.ru/html.cgi/arhiv/03_04/stat_38.htm

СИСТЕМА ДЛЯ РАДИАЦИОННОГО КОНТРОЛЯ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ И СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Забулонов Ю. Л., Буртняк В. М., Одукалец Л. А.

Забулонов Ю. Л. чл.-кор. НАН Украины, д. т. н., зав. отд. ядерно-физических технологий ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины» zabulonov@mail.ru;

Буртняк В. М. ст. н. с ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины» burtyn@list.ru

Одукалец Л. А. н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины» laoduk@i.ua

В работе обоснована необходимость создания новых технических средств для радиационного контроля гамма излучения продуктов питания и строительных материалов. Приведены основные технические характеристики созданной системы и ее основные преимущества над существующими аналогами. Разработанный спектрометр адаптирован к японскому рынку. Предусмотрена возможность диалога пользователя с оператором на японском языке. Радиационный контроль гамма-излучения проводится в соответствии с требованиями местного законодательства

© Забулонов Ю. Л., Буртняк В. М., Одукалец Л. А. СИСТЕМА ДЛЯ РАДІАЦІЙНОГО КОНТРОЛЮ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ ТА БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

(радиационных норм). Для определения характеристик прибора был проведен ряд экспериментов по определению рассеяния результатов измерений, которое может быть обусловлено не только статистическим характером распада и колебаний фона, но и другими случайными факторами (аппаратурные помехи, погрешности процедуры измерений и др.).

Ключевые слова: гамма излучение, радиационный контроль, спектрометр

THE SYSTEM FOR RADIATION CONTROL OF FOODSTUFFS AND BUILDING MATERIALS

Yu. Zabulonov, V. Burtnyak, L. Odukalets

Yu. Zabulonov D. Sc. (Tech.), Cor. Member NASU, head of department of nuclear-physical control technology SI «Institute of Environmental Geochemistry NAS Ukraine»

V. Burtnyak Senior Researcher SI «Institute of Environmental Geochemistry NAS Ukraine»

L. Odukalets Researcher SI «Institute of Environmental Geochemistry NAS Ukraine»

The need for new technical means for radiation monitoring of gamma radiation of food and construction materials is justified in the paper. The main technical characteristics of the established system and its main advantages over the existing prototypes are given. The spectrometer adapted to the Japanese market is designed. The possibility of user conversation with the operator in Japanese is provided. Radiation monitoring of gamma radiation is carried out in accordance with local regulations (radiation norms). To determine the characteristics of the device, a series of experiments to evaluate the scattering measurements, which may be due not only to the statistical nature of decay and background fluctuations, but also other random factors (instrumental noise, error measurement procedures, etc.).

Key words: gamma rays, radiation control, spectrometer

УДК 621.039.7

ОБ УЧЕТЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ СВОЙСТВ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ ПРИ ОЦЕНКЕ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАХОРОНЕНИЯ НА КОМПЛЕКСЕ «ВЕКТОР»

Ольховик Ю. А. кандидат геол.-мин. наук, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», yolkhovyk@ukr.net

В работе рассмотрены элементы системы безопасности, предусмотренные проектом комплекса «Вектор» для обеспечения долговременной безопасности поверхностного захоронения радиоактивных отходов от Чернобыльской АЭС, предприятий зоны отчуждения, действующих АЭС Украины, комбинатов ГК «УкрГО Радон». Одним из элементов этой системы является установление пределов активности при захоронении радиоактивных отходов в приповерхностных хранилищах. Существующие в настоящее время неопределенности в описании системы захоронения на площадке «Вектор» заметно усложняют расчеты пределов активности, которую можно безопасно разместить на площадке с учетом долговременного существования хранилища – 500 и более лет. Для компонентов инженерных барьеров (матрица, противифльтрационные экраны, железобетонные изделия) до настоящего времени отсутствуют конкретные параметры, необходимые для оценки долговременной безопасности захоронения и их устойчивости к деградации на протяжении длительного периода после снятия хранилища с эксплуатации. На текущем уровне знаний задача определения пределов активности, безопасно размещаемых на площадке комплекса «Вектор», может быть решена на основе доступных данных о свойствах геологической среды (зона аэрации, водоносный комплекс четвертичных отложений) с предположением об эффективном функционировании системы инженерных барьеров на протяжении 500 лет.

Ключевые слова: безопасность, захоронение, предел активности, инженерные барьеры

Введение

На современном уровне развития общества общепринято, что обращение с радиоактивными отходами (РАО) должно выполняться в соответствии с установленными международными стандартами безопасности [1]. Выбор метода захоронения отходов должен быть соизмеримым с долговременной опасностью отходов. В Украине для решения задач транспортировки, приема, входного радиометрического контроля и захоронения твердых радиоактивных отходов одним предприятием и на одной централизованной площадке, оснащенной необходимым инженерным обеспечением, создана национальная эксплуатирующая организация по обращению с РАО на стадии их долгосрочного хранения и захоронения [2].

На площадке «Вектор» планируется размещение практически всех РАО Украины (кондиционированных либо для переработки) - от Чернобыльской АЭС, предприятий зоны отчуждения, действующих АЭС Украины, Государственных межобластных специализированных комбинатов ГК «УкрГО Радон». Согласно принятым проектным решениям, все размещаемые на площадке «Вектор» хранилища являются хранилищами поверхностного типа, для которых требуется разработка и реализация инженерных и эксплуатационных мероприятий как на период эксплуатации установки для захоронения, так и после закрытия.

Для гарантирования безопасности персонала и населения эксплуатирующая организация должна спроектировать систему обращения с отходами, которая гарантировала бы стабильные безопасные условия их хранения как на период эксплуатации, так и на долгосрочный период после закрытия хранилища. Одним из элементов этой системы

является установление пределов активности при захоронении радиоактивных отходов в приповерхностных хранилищах.

Оценка безопасности для определения количественных пределов радиоактивности является частью итеративного процесса разработки конкретной системы захоронения, на которую оказывают влияние множество факторов, таких как практика эксплуатации, проект хранилища, природные условия площадки и характеристики отходов.

Целью работы является обоснование упрощенного итерационного подхода к установлению пределов активности, размещаемых на площадке комплекса «Вектор», с учетом выполнения требований безопасности как в период эксплуатации, так и после закрытия хранилища.

В данной статье на основе доступных литературных публикаций рассмотрены основные существующие в настоящее время неопределенности в описании системы захоронения РАО на площадке «Вектор». Эти неопределенности приводят к усложнению и к недостоверности расчетов в отношении пределов активности, которая может быть безопасно размещена на площадке с учетом долговременного существования хранилища – 500 и более лет. Общий подход к установлению пределов активности в период эксплуатации и после закрытия хранилища изложен в [3] и представлен на рис. 1.



Рис. 1. Подход по установлению пределов активности в период эксплуатации и после закрытия хранилища

Барьеры на пути распространения радионуклидов

В хранилищах комплекса «Вектор» для предотвращения потенциального радиологического воздействия предусматривается система инженерных барьеров, основными компонентами которых являются (рис. 2):

- матрица, в которую включены радионуклиды;
- железобетонный контейнер и монолитные железобетонные секции;
- многослойный противодиффузионный экран.

Естественными барьерами для хранилищ комплекса «Вектор» являются геологические и гидрогеологические параметры площадки, которые должны обеспечивать надежную изоляцию РАО от окружающей среды либо минимизировать влияние радионуклидов на природные компоненты при их выщелачивании из тела захоронения.

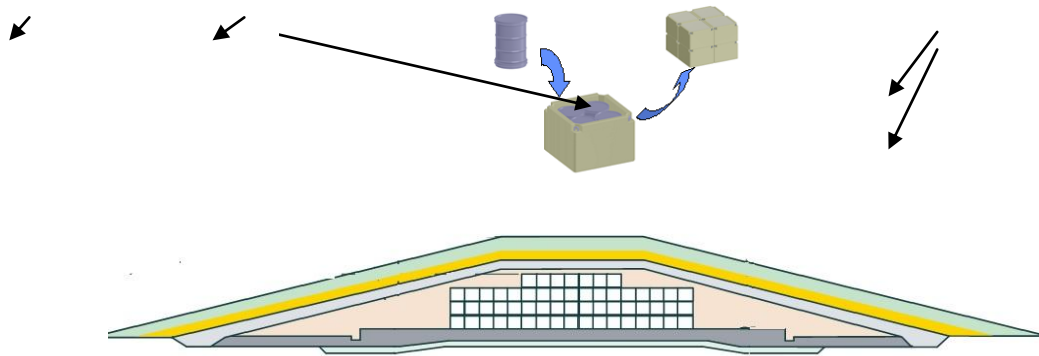


Рис. 2. Основные компоненты инженерных барьеров.

1- матрица, 2 - железобетонный контейнер и монолитные железобетонные секции,
3 - противифльтрационный экран

В обобщенном виде безопасность системы захоронения S можно представить в виде функции, аргументами которой является изменчивая во времени сохранность системы инженерных барьеров $E(t)$, постоянные (на период оценки безопасности) защитные свойства природных барьеров N_{const} и предел активности захороненных на площадке радионуклидов A_0 .

$$S(t) = f[E(t), N_{const}, A_0],$$

при этом $E(t)$ определяется деградацией во времени основных компонентов инженерных барьеров

$$E(t) = [Em(t) + Ec(t) + Ef(t)],$$

где $Em(t)$ – степень деградации матрицы, $Ec(t)$ – степень деградации железобетонного контейнера (секции), $Ef(t)$ – степень деградации противифльтрационных экранов.

В результате продолжительных и систематических работ к настоящему времени накоплена значительная информация по геологическим и гидрогеологическим особенностям площадки комплекса «Вектор» [4], тогда как для компонентов инженерных барьеров до настоящего времени отсутствуют конкретные параметры, необходимые для оценки долговременной безопасности захоронения.

Временные рамки такой оценки можно оценить исходя из требований действующих нормативных документов и информации по удельной активности и изотопному составу реальных радиоактивных отходов, накопленных в хранилищах АЭС Украины. В настоящее время единственным из основных дозообразующих радионуклидов, способным сохраниться в заметных количествах спустя 300 и более лет после захоронения, является ^{137}Cs с периодом полураспада $T_{1/2} = 30,2$ года¹. Чтобы хранилище было безусловно освобождено от регулирующего контроля, то есть все его содержимое перестало рассматриваться как радиоактивный материал, удельная активность ^{137}Cs через T лет не должна превышать установленного нормативным документом «Рівні звільнення радіоактивних матеріалів від регулюючого контролю» уровня 0,1 Бк/г или 100 Бк/кг [5]. Поскольку хранилища комплекса «Вектор» предназначены для захоронения низко- и среднеактивных отходов, максимальная удельная активность размещаемых РАО не может превысить 10^{10} Бк/кг [6] и для достижения уровня снятия с регулирующего контроля 100 Бк/кг потребуется изоляция РАО около 800 лет. В реальности максимальное удельное содержание ^{137}Cs в накопленных на АЭС отходах не превышает $n \cdot 10^8$ Бк/кг и содержимое хранилищ перестанет рассматриваться как радиоактивный материал через 600-650 лет.

¹ В отходах АЭС с реакторами ВВЭР содержание ^{90}Sr намного ниже содержания ^{137}Cs .

МАТРИЦА. На Запорозькій і Рівненській АЕС створюються комплекси по переробці твердих низкоактивних відходів, передбачаючі їх пресування (і зжигання горючих ТРО на ЗАЕС) з наступним розміщенням продуктів переробки в залізних 200-літрових бочках. На Южно-Українській АЕС експлуатується установка пресування низкоактивних ТРО в тонкостінній бочці, а Хмельницька АЕС установок по переробці не має. В складі Чорнобильської АЕС будується завод по переробці твердих низко- і середньоактивних твердих відходів (ЗПТРО), передбачаючий використання установок зжигання і цементування. Установки зжигання і пресування низко- середньоактивних РАО, поступаючих від організацій, які не мають своїх потужностей для кондиціонування (ГСП «Комплекс», УкрГО «Радон»), передбачені проектом комплексу «Вектор», але в даний час відсутня технічна документація на вказані установки і параметри кінцевого продукту переробки невідомі.

На ЧАЕС побудований завод, призначений для переробки рідких радіоактивних відходів, накопчених за час експлуатації і тих, які утворилися в процесі зняття з експлуатації ЧАЕС, а також експлуатаційних ЖРО об'єкта «Укриття». Затверділі рідкі відходи в формі цементного компаунду (кінцевий продукт) упаковуються в 200-літрові бочки і розміщуються в спеціально обладнаному приповерхневому сховищі твердих радіоактивних відходів (ТРО), розташованому на території комплексу «Вектор».

Технології кондиціонування рідких РАО (ЖРО) реакторів ВВЕР (боратосодержащие кубовые остатки, солевой плав, ионообменные смолы), які, в основному, за рівнем удільної активності належать до середньоактивних відходів, на АЕС України до даних часів не впроваджені. Незважаючи на те, що об'єми ЖРО на АЕС помітно менше об'єму накопчених твердих низкоактивних відходів (ТРО) (18797 м³ і 36534 м³ відповідно на 31.12.2014) [7], основна кількість активності міститься саме в рідких відходах, які мають специфічними особливостями хімічного складу. Відомо, що розчинні сполуки бора, як і містяться в кубових залишках і в солевих плавах в значущих концентраціях гідроксиди натрію і калію, оксалати, комплекси і поверхню активні речовини, негативно впливають на процеси твердіння цементних матриць і суттєво знижують міцність і стійкість бетонів, що знаходяться під впливом факторів навколишнього середовища (агресивні підземні води, коливання температур, мікробіологічна активність і т.д.) [8]. При таких умовах можливе проявлення процесів, що призводять до підвищенню фільтраційно-міграційних характеристик матеріалів РАО в сховищі і до деградації утримувачів (бар'єрних) властивостей контейнерів з РАО і інженерних конструкцій сховища [9].

В даний час діє тільки один документ, що визначає вимоги до властивостям матриць: «Критерії приймання радіоактивних відходів на захоронення в спеціально обладнаному приповерхневому сховищі твердих радіоактивних відходів (СОПСТРВ). Перший етап експлуатації СОПСТРВ. Приймання РАВ від ЗПРРВ та ЗПТРВ ДСП ЧАЕС для захоронення в два симетричних відсіки СОПСТРВ», який носить тимчасовий характер і може бути застосований тільки для двох відсіків сховища. При цьому параметри швидкості вищелачивання $\leq 10^{-3}$ г/см²·день встановлені тільки для цементної матриць кінцевого продукту переробки ЖРО на заводі ЧАЕС². Для ТРО, розміщених в залізобетонному контейнері, обмеження на швидкість вищелачивання не встановлюються.

Многочисленність джерел надходження РАО, недостатність інформації про морфологічний, речовинний і радіоізотопний склад відходів, різноманітність плануваних до використання технологій переробки ТРО і відсутність технічних

² Слід підкреслити, що швидкість вищелачивання визначається згідно ГОСТ 29114-91 «Відходи радіоактивні. Метод вимірювання хімічної стійкості отверджених радіоактивних відходів за допомогою тривалого вищелачивання» в термін 1-2 місяців, що не дає підстав для екстраполяції отриманих значень на сотні років.

решений по кондиционированию ЖРО не дают возможности даже на качественном уровне оценить защитные свойства матриц, содержащих радионуклиды, особенно в контексте сохранения изолирующих свойств на протяжении длительного времени – 500-600 лет.

Бесспорно, эти матрицы обладают определенными свойствами защитного барьера, однако достоверная информация об изолирующей способности матриц отходов отсутствует или трудно определима, вследствие чего в большинстве расчетов по безопасности миграции радионуклидов этим барьером консервативно пренебрегают.

ФИЛЬТРАЦИОННЫЙ ЭКРАН. Проектные решения по сооружению поверхностных хранилищ типа ТРО-1, ТРО-2, СОПХТРО (Лот 3) на площадке «Вектор» предусматривают создание глиняных противofильтрационных экранов под монолитными железобетонными плитами, которые являются основаниями соответствующих хранилищ. Еще один глиняный экран предполагается создать над хранилищем после его закрытия.

Функция безопасности верхнего глиняного слоя заключается в сокращении инфильтрации метеосадков. Ввиду наличия пористости, отраженной в проектном коэффициенте фильтрации, поступление осадков в хранилище неизбежно и определенное количество влаги пропитает тело отходов с самого начала.

Основным компонентом экранов является водоизолирующий слой толщиной 0,5 – 1 м из местных глинистых пород, распространенных в районе с.Чистогаловка. Эти породы представлены широким спектром плейстоценовых красно-бурых и бурых глин, суглинков, неогеновых полосчатых глин с включениями грубообломочного материала. Предполагается, что насыпной глинистый материал при строительстве хранилища будет уплотняться до плотности $\gamma_{ск} \approx 1600 \text{ кг/м}^3$. Оцениваемый коэффициент фильтрации в «глиняном» слое колеблется в широких пределах – от $2 \cdot 10^{-3} \text{ м/сут.}$ до $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ м/сут.}$

Главная функция безопасности нижнего глиняного слоя состоит в сорбционной способности, которая приводит к удержанию радионуклидов в системе захоронения, однако коэффициенты распределения K_d и пористость для упомянутых глинистых пород не определены, особенно в условиях взаимодействия с жидкой фазой, насыщенной продуктами взаимодействия инфильтрационной воды с бетоном. Высокое содержание ионов Ca^{2+} и гидратированных соединений алюминия вкупе с $\text{pH} > 7$ приведет к снижению сорбционной способности глин, к их разбуханию, коагуляции и конечным образом к снижению фильтрующей способности. В этом случае уровень инфильтрационной воды повысится, что ввиду прекращения работы дренажных систем при завершении этапа активного контроля, вызовет эффект переполненного блюда и непосредственное поступление загрязненного инфильтрационного потока в зону аэрации минуя нижний глиняный слой.

Логично полагать, что нижний экран не будет испытывать заметных изменений на период существования хранилища, тогда как верхний экран, на который непосредственно воздействуют факторы окружающей среды, в условиях отсутствия активного контроля имеет ограниченный срок существования и процессы эрозии неизбежно приведут к частичному разрушению глиняного слоя.

Все вышеперечисленное указывает на отсутствие полного объема достоверных данных о свойствах данного инженерного барьера, необходимых для оценки долговременной безопасности захоронения.

ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫЙ КОНТЕЙНЕР (СЕКЦИЯ ХРАНИЛИЩА)

С целью эффективного соблюдения требований безопасности при захоронении низко- и среднеактивных РАО в мировой практике широко используются железобетонные контейнеры и/или создаются железобетонные конструкции хранилищ, которые рассматриваются в качестве важнейшего компонента системы техногенных защитных барьеров. Они выполняют две основные функции:

- обеспечение долговременной физической сохранности емкости для изоляции содержимого от окружающей среды;

- обеспечение низкой проницаемости для предотвращения выхода радионуклидов из емкости по диффузионному механизму.

В настоящее время для захоронения РАО в хранилищах комплекса «Вектор» проектом предусмотрено использование железобетонного контейнера КТЗ-3,0 (ТУ У 13306137.006-2000), для которого определен срок эксплуатации 300 лет в условиях захоронения

Рассмотрим вкратце особенности, присущие системе «ТРО-контейнер». Так, исследованиями установлено, что радиационная и гидротермальная устойчивость композитов на портландцементе сохраняются при поглощенной дозе γ -излучения 10^7 Гр [10], а скорость разрушения поверхности бетонных конструкций может достигать 10 см за 1000 лет [11]. При оценке долговременной устойчивости бетона необходимо учитывать процессы его карбонатизации за счет CO_2 , содержащегося в воздухе или растворенного в подземных водах. Растворимость CaCO_3 на два порядка меньше растворимости Ca(OH)_2 , что вызывает снижение проницаемости бетона и миграция радионуклидов возможна лишь по механизму диффузии. Измеренные экспериментально коэффициенты диффузии D некоторых радионуклидов в бетоне имеют достаточно низкие значения в диапазоне $10^{-12} - 10^{-14}$ м²/с [12,13]. По расчетам [14] при $D=10^{-13}$ м²/с нуклид ^{137}Cs за 300 лет не выйдет за стенку контейнера толщиной 220 мм.

Однако в реальности известны ситуации с быстрым проникновением радионуклидов сквозь толщу железобетона. В качестве примера можно привести промышленные радиационные аварии на пунктах захоронения РАО Киевского и Харьковского ГМСК УКрГО «Радон», где отмечен интенсивный вынос трития из железобетонных хранилищ [15] и масштабный выход радионуклидов из приповерхностных хранилищ ТРО Ленинградского спецкомбината «Радон» [16]. Основными причинами, приведшими к выходу радионуклидов из хранилищ и загрязнению грунтовых вод на промплощадке, являлись:

- конструктивные недостатки проекта хранилищ, не исключающие попадание и накопление в них атмосферных осадков;
- некачественное выполнение гидроизоляции перекрытий хранилищ;
- подтопление основания хранилищ в результате высокого сезонного уровня грунтовых вод;
- физическое старение основных конструкций хранилищ ТРО.

Об эффективности защитных инженерных барьеров в хранилищах ТРО Ленинградского спецкомбината «Радон» можно судить, сопоставляя уровни активности растворов в хранилищах и в воде наблюдательных скважин (табл. 1).

Таблица 1. Сопоставление объемных активностей растворов хранилищ и грунтовых вод, отобранных из наблюдательных скважин по периметру хранилищ, Бк/л.

параметр	^3H	^{137}Cs	^{90}Sr
Максимальное значение в хранилищах (1998-1999 гг.)	3,7e7	7,4e4	8,5e3
Средние значения в хранилищах (1998-1999 гг.)	8,1e6	10,7e3	2,15e3
Максимальное значение в скважинах (1990-1991 гг.)	3,7e7	6,7e2	4,4e3
Максимальное значение в скважинах (1998-1999 гг.)	18,5e6	88,8	9,3e2

Отчетливо заметно, что для миграционно способных радионуклидов ^3H и ^{90}Sr бетонные поверхностные хранилища не выполняют защитные функции в полной мере.

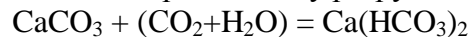
Новообразованные минералы с высоким содержанием урана и радиоизотопов цезия были обнаружены в помещениях объекта «Укрытие» на поверхности бетона, которым были перекрыты некоторые топливосодержащие массы [17]. При проведении дезактивационных работ на 3 энергоблоке ЧАЭС отмечено, что в присутствии влаги радионуклиды могут проникать в бетон на глубину нескольких сантиметров всего за несколько суток [18]. Видимо, быстрая миграция радионуклидов через толщу бетона обусловлена наличием в

последнем микрокапилляров, микротрещин, пористости³ и т.д. Поэтому делать заключения о защитных свойствах бетона, основываясь лишь на диффузионном механизме, неправомерно.

Как все техногенные изделия со временем контейнер деградирует. Механизм этой деградации достаточно сложный и недостаточно изучен. Следует подчеркнуть, что деградация защитных характеристик контейнера во многом зависит от качества его изготовления, эксплуатационного обслуживания (человеческий фактор) и комбинированного воздействия факторов окружающей среды, а также от факторов, обусловленных радиационным излучением размещенных в контейнере радиоактивных отходов. Некоторые сценарии деградации бетонных конструкций, используемых в качестве защитных барьеров в ядерной энергетике, рассмотрены в публикациях [19-21].

Физико-химический состав бетона уже сам по себе «провоцирует конфликт», результатом которого является образование большого количества локальных скрытых и явных центров разрушения по всему объему бетонного изделия. Эти центры из-за протекания физических и/или химических процессов, в конечном счете, приводят к макроразрушениям. Наличие металла в бетоне (металлический скрап, различные конструкции и др.) лишь увеличивает число первичных скрытых центров разрушения железобетонного изделия, например за счет разницы в коэффициентах теплового расширения металла и бетона [19].

Природа первичных скрытых центров разрушения бетонных и железобетонных изделий и сооружений, а также кинетика их дальнейшего развития (превращение одних центров в другие) изучены недостаточно. Одним из известных механизмов разрушения бетона является выщелачивание — растворение и вымывание компонентов бетона водами малой жесткости такой его составной части, как $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что в конечном итоге приводит к увеличению пористости бетона и снижению прочности конечного изделия. Под влиянием воды, содержащей свободный диоксид углерода, образуется водорастворимый гидрокарбонат кальция, что приводит к поверхностному разрушению бетонного изделия



У железобетонных защитных изделий, изготавливаемых при строительстве хранилищ РАО, стенки, дно (и крышка — для контейнеров) армированы стальной конструкцией, которая представляет собой сварную стальную систему. Процесс сварки приводит к изменению структуры металла в месте сварки и к соответствующим напряжениям. Можно предположить, что места сварки арматуры изначально представляют собой первичные центры потенциального разрушения контейнера (скрытые центры разрушения). Именно эти локальные вторичные центры сами по себе или под действием излучения радионуклидов РАО могут стать реальными источниками разрушения контейнера. Авторы [18] указывают, что указанные центры потенциального разрушения контейнера рассредоточены равномерно по всей толщине его стенок, дна и крышки и расположены вблизи внешней и внутренней поверхности контейнера на глубине до 3 см. Учитывая то, что, даже находясь в хранилище, внешняя сторона контейнера, как и весь контейнер, подвержена влиянию факторов окружающей среды (сезонные колебания температуры и т.д.), а внутренняя — еще и облучению радионуклидами РАО, контейнер начинает разрушаться точно по всему объему и с обеих сторон (внешней и внутренней) по встречному направлению.

Еще одним негативным фактором, влияние которого сложно учесть, является заливка металлической арматуры крупногабаритного железобетонного изделия (плита основания, стены хранилищ типа ТРО-2, СОПХТРО) бетоном. Процесс заливки происходит не одномоментно, а в течение некоторого времени (исчисляемого в днях). При этом в различных участках плиты как по толщине, так и по площади, бетон застывает и превращается в бетонный камень в разное время, образуя соответствующие границы

³ Затвердевший бетон — пористый материал. Поры образует вода, не вступившая в гидратацию с цементом. Дополнительная пористость в бетоне создается вследствие воздухововлечения при приготовлении бетонной смеси и при нарушении сплошности на границе раздела между цементным камнем и заполнителями.

разделов между областями с различной плотностью бетона. Можно утверждать, что эти границы являются потенциальными источниками разрушения данной плиты [19]. Чем больше толщина и площадь такой плиты, тем процессы разрушения более вероятны и скорость их выше.

Дополнительным фактором, способствующим деструкции железобетонных конструкций поверхностных хранилищ, является наличие на площадке так называемых аномальных зон – западин, в которых повышенная скорость вертикальной миграции обусловлена ослаблением инженерно-геологических свойств пород. Можно предположить, что наличие такой локальной западины на площадке комплекса «Вектор» вызвало проседание плиты основания хранилища Лот 3 и как следствие – возникновение трещин в стенах отдельных отсеков (устное сообщение В.М. Шестопалова, РПЦ ИГН НАН Украины).

Приведенными примерами далеко не исчерпываются возможные причины и механизмы деградации защитных железобетонных барьеров, применяемых для предотвращения потенциального воздействия радиоактивных отходов при поверхностном захоронении. С учетом указанных выше неопределенностей поведение рассматриваемой системы «контейнер + РАО» в течение длительного срока ее эксплуатации (более 300 лет) сложно прогнозировать.

Временные рамки упрощенного итеративного подхода

Безусловно, достоверность результатов оценки безопасности непосредственно зависит от качества данных, применяемых методах и используемых моделей. Для количественных оценок требуется применение математических моделей и знание величины параметров этих моделей. Рассмотрение доступных на текущее время данных по свойствам основных компонентов системы инженерных барьеров на площадке комплекса «Вектор» свидетельствует в пользу вывода о явной недостаточности достоверной информации, позволяющей объективно обосновать способность инженерных барьеров обеспечить долговременную изоляцию (на период до 600 лет и более) радиоактивных отходов в поверхностных хранилищах.

Исходя из методологии итеративного подхода, при оценке безопасности поверхностного захоронения на площадке «Вектор» предлагается определить некоторый фиксированный отрезок времени, на протяжении которого можно с достаточной уверенностью прогнозировать эффективное функционирование всей системы инженерных барьеров. Оценка длительности этого периода базируется на представлении об этапности эксплуатации хранилищ для захоронения РАО комплекса «Вектор», которое изложено в документе *«Керівництво з оцінки загального впливу майданчика «Вектор» з багатьма об'єктами, призначеними для переробки, зберігання та захоронення радіоактивних відходів»*. Выделяется три этапа существования хранилища со следующими временными рамками:

этап 1 – строительство, эксплуатация, снятие с эксплуатации всех объектов для обращения с РАО – завершается через 200 лет с момента первого размещения РАО в хранилищах (T_0+200);

этап 2 – активный административный контроль — начинается после завершения этапа 1. Длительность этапа 2 оценивается в 300 лет, т. е. окончание этапа предполагается в момент T_0+500 .

этап 3 – деградация инженерных барьеров.

На втором этапе выполняются обслуживание, мониторинг, ремонт противофильтрационного барьера хранилищ, эксплуатация дренажных систем, что создает условия для эффективного функционирования системы инженерных барьеров и предотвращает (минимизирует) выход радионуклидов из хранилищ в геологическую среду. С учетом суммарной длительности этапов 1 и 2 гарантированное время удержания радионуклидов в хранилищах может составить 500 лет.

Таким образом, в настоящее время оценка долговременной безопасности поверхностного захоронения на площадке «Вектор» и непосредственно задача определения пределов активности A_0 может быть решена на основе доступных данных о свойствах геологической среды (зона аэрации, водоносный комплекс четвертичных отложений) с учетом предположения об эффективном функционировании системы инженерных барьеров на протяжении 500 лет (E_{const}) и применением консервативных сценариев деградации инженерных барьеров на период свыше 500 лет (E_t).

$$A_0 = f[(E_{const} + E_t), N_{const}]$$

В последующем при накоплении соответствующих данных в ходе эксплуатации хранилищ (этап 1) будут определены/уточнены конкретные параметры компонентов инженерных барьеров, необходимых для использования в математических моделях миграции радионуклидов и уточнения оценки долгосрочной безопасности.

Выводы

1. В настоящее время отсутствуют данные для объективного прогноза деградации защитных свойств компонентов инженерных барьеров (матрица, фильтрационный экран, железобетон) и их вклада в обеспечение безопасности поверхностного захоронения РАО на площадке «Вектор» в течение длительного периода после снятия хранилища с эксплуатации. Отмечено, что оценка устойчивости инженерных барьеров к деградации в условиях воздействия факторов окружающей среды является актуальной задачей оценки долгосрочной безопасности захоронения.
2. При оценке долговременной безопасности поверхностного захоронения и расчета предела активности РАО, размещаемых на площадке «Вектор», с учетом предполагаемой этапности эксплуатации хранилищ, предлагается использовать положение об эффективном функционировании системы инженерных барьеров на протяжении 500 лет.
3. Рассчитанные на предложенной основе пределы активности послужат основой для разработки уточненных моделей и сценариев для получения в дальнейшем улучшенной оценки долговременной безопасности поверхностного захоронения на площадке «Вектор».

ЛИТЕРАТУРА

1. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Near Surface Disposal of Radioactive Waste: Safety Requirements, Safety Standards Series No. WS-R-1, IAEA, Vienna (1999).
2. Закон України «Про Загальнодержавну цільову екологічну програму поводження з радіоактивними відходами» від 17.09.2008 № 516.
3. Derivation of activity limits for the disposal of radioactive waste in near surface disposal facilities. — Vienna : IAEA, 2003. — 145 p. — (IAEA-Tecdoc-1380).
4. Водообмен в гидрогеологических структурах и Чернобыльская катастрофа / Отв. редактор В. М. Шестопалов. — К., 2000. — 622 с.
5. Гігієнічні нормативи «Рівні звільнення радіоактивних матеріалів від регулюючого контролю» : Затвердж. постановою головного санітарного лікаря України від 30.06.2010 № 22.
6. Гігієнічні нормативи «Основні санітарні правила забезпечення радіаційної безпеки України» ДСП 6.177-2005-09-02.
7. Поводження з радіоактивними відходами при експлуатації АЕС ДП НАЕК «Енергоатом» (станом на 31.12.2014). [Електронний ресурс]. — Режим доступу: www.energoatom.kiev.ua/atachs/Report_RW_2014_ua.pdf
8. Козлов П.В., Слюнчев О.М., Ровный С.И., Кирьянов К.В. Определение тепловыделения цементного компаунда в процессе твердения // Журнал радиационной безопасности. — 2009. — №3 — С. 17–26.
9. Москвин В.М., Иванов Ф.М., Алексеев С.Н., Гузев Э.А. Коррозия бетона и железобетона. — Москва: Стройиздат, 1980. — 218 с.
10. Ахмадьяров Д.М. Бетоны нового поколения для ядерной энергетики и промышленности России // Атомная энергия. — 1995. — т.78. — вып.2. — стр. 127 — 132.
11. Stalder F. Quality Assurance concept in the Field of Low and Intermediate Radioactive Waste Packaging / PATRAM 86. — vol.1—IAEA—SM-286/1.

12. Иванов И.А., Шатков В.В., Сорокин В.Т., Гулин А.Н. Диффузия радионуклидов в цементосодержащих материалах // Радиохимия –1994. – т.36. – вып.2– с. 36-44.
13. Иванов И.А., Цветков В.И., Ерошков С.Н. Диффузия радионуклида Cs-137в материале невозвратных бетонных контейнеров для хранения РАО //Радиационная безопасность: обращения с РАО и ОЯТ: Докл. 5-й междунар.конф. 24–17 сентября 2002г. – С-Пб. –2002. – с.104-105.
14. Сорокин В.Т., Заручевская Г.П., Щедов А.А. Некоторые вопросы оценки риска при захоронении радиоактивных отходов в приповерхностные сооружения // Экологическая химия. – 1997. –№6. – с.182 –186.
15. Тритій у біосфері / Долін В.В., Пушкар'юв О.В., Шраменко І.Ф. – Київ. Наукова думка, 2012.–222с.
16. Оценка влияния атомно-промышленного комплекса на подземные воды и смежные природные объекты (г. Сосновый Бор Ленинградской области)/ Под ред. В.Г. Румынина. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та. – 2003. – 208 с.
17. Ядерное топливо в объекте «Укрытие» Чернобыльской АЭС / Р.В. Арутюнян, Л.А. Большов, А.А. Боровой, Е.П. Велихов, А.А. Ключников. — М. : Наука, 2010. — 240 с.
18. Анисимов А.И., Гайко В.Б., Константинов Е.А и др. Влияние характера радиоактивного загрязнения на выбор способов дезактивации оборудования и помещений 3-го энергоблока ЧАЭС// Доклады 1 Всесоюзного научно-технического совещания по итогам ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС. Чернобыль, 1989. –т.7. – №2. – с.3 –19.
19. Васильченко В.Н., Жигалов Я.А., Сандул Г.А. Защитные барьеры в ядерной энергетике: основные причины деградации // Ядерна енергетика та довкілля – 2013. – №1. – с.38–45.
20. Васильченко В.Н., Жигалов Я.А., Носовский А.В., Сандул Г.А. Некоторые сценарии деградации бетонных конструкций, используемых в качестве защитных барьеров в ядерной энергетике // Ядерна енергетика та довкілля – 2013. –№ 2. – с.22–30.
21. Андриевский В.З., Васильченко В.Н., Жигалов Я.А., Сандул Г.А. Некоторые особенности эксплуатации системы “контейнер+радиоактивные отходы” для хранения и захоронения долговсуществующих радиоактивных отходов // Ядерна енергетика та довкілля – 2014. – № 1 (3), с. 29 – 34.

REFERENCES

1. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Near Surface Disposal of Radioactive Waste: Safety Requirements, Safety Standards Series No. WS-R-1, IAEA, Vienna (1999).
2. Zakon Ukraïny «Pro Zagal'noderzhavnu cil'ovu ekologichnu programu povodzhennja z radioaktyvnymy vidhodamy» vid 17.09.2008 № 516 [The Law of Ukraine "On the State Environmental Program of Radioactive Waste Management" from 17.09.2008 № 516] [in Ukrainian]
3. Derivation of activity limits for the disposal of radioactive waste in near surface disposal facilities. — Vienna : IAEA, 2003. — 145 p. — (IAEA-Tecdoc-1380).
4. V. Shestopalov (Eds.). (2000) Water exchange in the hydrogeological structures and Chernobyl disaster. — Kiev. — 622 s. [in Russian].
5. Gigijenichni normatyvy «Rivni zvil'nennja radioaktyvnyh materialiv vid reguljujuchoho kontrolju»: Zatverdzeni postanovu golovnoho sanitarnogo likarja Ukraïny vid 30.06.2010 №22. [Hygienic standards "Equal release of radioactive materials from regulatory control": Approved Resolution chief sanitary doctor of Ukraine of 30.06.2010 № 22] [in Ukrainian]
6. Gigijenichni normatyvy «Osnovni sanitarni pravyla zabezpechennja radiacijnoi' bezpeky Ukraïny» DSP 6.177-2005-09-02 [Hygienic standards "Basic sanitary rules of radiation safety of Ukraine" DSP 6.177-2005-09-02]. [in Ukrainian]
7. Radioactive Waste Management and NPP "Energoatom" operation (as of 31.12.2014). [Electronic resource]. – Access mode: www.energoatom.kiev.ua/atachs/Report_RW_2014_ua.pdf [in Russian].
8. P. Kozlov Opredelenie teplovydelenija cementnogo kompaunda v processe tverdenija [Determination of heat release cement compound during hardening]/ Kozlov P.V., Sljunchev O.M., Rovnyj S.I., Kir'janov K.V.// Zhurnal radiacionnoj bezopasnosti [Journal of Radiation Safety] – 2009. – №3 – p. 17–26. [in Russian].
9. V. Moskvín, F. Ivanov, S. Alekseev, E. Gusev (1980) Korrozija betona i zhelezobetona [Corrosion of concrete and reinforced concrete]. - Moscow: Stroyizdat [in Russian].

10. D. Ahmad'jarov Betony novogo pokolenija dlja jadernoj jenergetiki i promyshlennosti Rossii [Concrete new generation of nuclear energy and industry of Russia] // Atomnaja energija [Nuclear Energy] –1995.– vol.78.– №2.– p. 127 – 132. [in Russian].
11. F.Stalder Quality Assurance concept in the Field of Low and Intermediate Radioactive Waste Packaging / PATRAM 86. – vol.1–IAEA–SM-286/1.
12. I. Ivanov Diffuzija radionuklidov v cementsoderzhashhih materialah [Diffusion of radionuclides in cementitious materials]/ Ivanov I.A., Shatkov V.V., Sorokin V.T., Gulin A.N.// Radiokhimiya [Radiochemistry] –1994. – vol.36. – №2– p. 36-44. [in Russian].
13. I. Ivanov Diffuzija radionuklida Cs-137 v materiale nevozvratnyh betonnyh kontejnerov dlja hranenija RAO [Diffusion of radionuclides of Cs-137 in the material of non-performing concrete containers for radioactive waste storage]/ Ivanov I.A., Cvetkov V.I., Eroshkov S.N.// Radiacionnaja bezopasnost': obrashhenija s RAO i OJaT: Doklady 5-j mezhdunarodnoj konferencii 24–17 sentjabrja 2002 g. – S-Pb. – 2002. – s.104-105. [in Russian].
14. Sorokin V.T. Nekotorye voprosy ocenki riska pri zahoronении radioaktivnyh othodov v pripoverhnostnyie sooruzhenija [Some questions of risk assessment at the disposal of radioactive waste in near-surface facilities] / Sorokin V.T., Zaruchevskaja G.P., Shhvedov A.A. // Ekologicheskaja himija [Ecological Chemistry] – 1997. –№6. – p.182 –186. [in Russian].
15. V. Dolin, O. Pushkar'ov., I. Shramenko (2012) Trytij u biosferi [Tritium in the biosphere] Kyiv: Naukova dumka [in Ukrainian]
16. V. Rummyin (2003) Otsenka vliyanija atomno-promyshlennogo kompleksa na podzemnyie vody i smezhnyie prirodnyie ob'ekty (g. Sosnovyy Bor Leningradskoy oblasti) [Assessing the impact of atomic-industrial complex on groundwater and related natural objects (Sosnovy Bor, Leningrad region)] SPb.: Izd-vo S.-Peterb. un-ta [in Russian].
17. R. Arutjunjan, L. Bol'shov, A. Borovoj, E. Velihov, A. Kljuchnikov (2010) Jadernoe toplivo v ob'ekte "Ukrytie" Chernobyl'skoj AES [Nuclear fuel in "Shelter" of the Chernobyl nuclear power plant] — M. : Nauka. [in Russian].
18. A. Anisimov Vliyanie kharaktera radioaktivnogo zagryazneniya na vybor sposobov dezaktivatsii oborudovaniya i pomeshcheniy 3-go energobloka ChAES [Effect of the radioactive contamination nature to choose methods of decontamination equipment and facilities of Chernobyl NPP unit 3]/ Anisimov A.I., Gayko V.B., Konstantinov E.A. et al //Doklady 1 Vsesoyuznogo nauchno-tekhnicheskogo soveshchaniya po itogam likvidatsii posledstviy avarii na Chernobyl'skoj AES. [Reports, Scientific and technical meeting on the results of liquidation of consequences the Chernobyl accident]. – Chernobyl, 1989. -v.7, №2. - p.3-19. [in Russian].
19. V. Vasil'chenko Zashhitnye bar'ery v jadernoj jenergetike: osnovnye prichiny degradacii [Protective barriers to nuclear power: the main causes of degradation]/ Vasil'chenko V. N., Zhigalov Ja. A., Sandul G.A.// Jaderna energetika ta dovkillja [Nuclear energy and the environment] – 2013. – №1. – p.38–45. [in Russian].
20. V. Vasil'chenko Nekotorye scenarii degradacii betonnyh konstrukcij, ispol'zuemyh v kachestve zashhitnyh bar'erov v jadernoj jenergetike [Some scenarios of degradation of concrete structures used as protective barriers to nuclear power]/ Vasil'chenko V. N., Zhigalov Ja. A., Nosovskij A.V., Sandul G.A.// Jaderna energetika ta dovkillja [Nuclear energy and the environment] – 2013. –№ 2. – p.22–30. [in Russian].
21. V. Andrievskij Nekotorye osobennosti jekspluatacii sistemy "kontejner+radioaktivnye othody" dlja hranenija i zahoroneniya dolgosushhestvujushhih radioaktivnyh othodov [Some features of the operating system "container + radioactive waste" for the storage and disposal of long-lived radioactive waste]/ Andrievskij V.Z., Vasil'chenko V.N., Zhigalov Ja.A., Sandul G.A.// Jaderna energetika ta dovkillja [Nuclear energy and the environment] – 2014. – № 1 (3), p. 29 – 34. [in Russian].

ПРО ВРАХУВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІНЖЕНЕРНИХ БАР'ЄРІВ ПРИ ОЦІНЦІ ДОЛГОСТРОКОВОЇ БЕЗПЕКИ ПОВЕРХНЕВОГО ЗАХОРОНЕННЯ НА КОМПЛЕКСІ «ВЕКТОР»

ОЛЬХОВИК Ю. О. кандидат геол.-мін. наук, ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», yolkhovyk@ukr.net

У роботі розглянуто елементи системи безпеки, передбачені проектом комплексу «Вектор» для забезпечення довгострокової безпеки поверхневого захоронення радіоактивних відходів Чорнобильської АЕС, підприємств зони відчуження, працюючих АЕС України, комбінатів ДК «УкрДО Радон». Одним із елементів цієї системи є встановлення межі активності при захороненні радіоактивних відходів в приповерхневих сховищах. Існуючі наразі невизначеності у описі системи захоронення на майданчику «Вектор» помітно утруднюють розрахунки межі активності РАО, які можна безпечно розмістити на ньому із врахуванням довгострокового існування сховища – 500 і більше років. Для компонентів інженерних бар'єрів (матриця, протифільтраційні екрани, залізобетонні вироби) до теперішнього часу відсутні конкретні параметри, необхідні для оцінки довгострокової безпеки захоронення та їх стійкості до деградації протягом тривалого періоду після зняття сховища з експлуатації. На поточному рівні знань задача визначення межі активності, яка безпечно розміститься на майданчику комплексу «Вектор», може бути вирішена на основі доступних даних про властивості геологічного середовища (зона аерації, водоносний комплекс четвертинних відкладень) з врахуванням припущення про ефективне функціонування системи інженерних бар'єрів протягом 500 років.

Ключові слова: безпека, захоронення, межа активності, інженерні бар'єри

ABOUT THE UNCERTAINTY OF PROPERTIES OF ENGINEERING BARRIERS IN LONG-TERM SAFETY ASSESSING OF SURFACE DISPOSAL AT THE "VECTOR" COMPLEX

Yu. Olhovyk Ph. D(Geol.-Min.), SI «Institute of Enviromental Geochemistry NAS Ukraine»,
yolkhovyk@ukr.net

The safety system elements envisaged in the "Vector" complex design for the long-term safety of surface disposal of radioactive waste from Chernobyl NPP, exclusion zone companies, nuclear power plants operating in Ukraine, mills of SC "Ukrainian State Association "Radon" are discussed in the publication. Establishing of activity limits for radioactive waste disposal in the near-surface repositories is an element of this safety system. Current uncertainties in description of the disposal system at the "Vector" site significantly complicate the calculation of activity limits that can be safely disposed of at the site, taking into account the existence of the long-term (500 years or more) storage facility. Significant information has been collected for the geology and hydrogeology of the "Vector" complex site. To date, for the components of engineered barriers (matrix, impervious screens, concrete products) there are neither specific parameters as needed to assess the long-term safety of the disposal, nor specific parameters of their resistance to degradation over a long period after the storage facility is decommissioned. It is proposed that the task of determining the activity limits can be solved on the basis of the available data on the properties of the geological environment (zone of aeration, water-bearing complex of quaternary sediments), taking into account the assumption that the engineered barriers can function effectively for 500 years during exploitation and active control.

Keywords: safety, surface disposal, activity limit, engineered barriers.

УДК 550.4

МІНЕРАЛЬНИЙ АДСОРБЕНТ ТРИТІЮ НА ОСНОВІ САПОНІТУ ТА ЦЕОЛІТУ**Пушкар'єв О. В., Руденко І. М., Кошелєв М. В., Скрипкін В. В., Долін В. В. (мол),
Приймаченко В. М.****Пушкар'єв О. В.** к. г.-мін.н., пров. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України, pushkarevigns@rambler.ru**Руденко І. М.** м. н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України, Irina_mihalovna@ukr.net**Кошелєв М. В.** н. с. Інститут проблем матеріалознавства НАН України, silica-lum@ukr.net**Скрипкін В. В.** н.с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України, PSRTL@rambler.ru**Долін В. В. (мол.)** інж., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України, vdolin@ukr.net**Приймаченко В. М.** м. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України, aleksandr_priima@mail.ru

У статті викладено результати експериментальних досліджень потенційної можливості використання сапоніт-цеолітових композитів в якості мінеральних мембран для адсорбції тритію з тритійованої води. Встановлено, що швидкість фільтрації водного розчину крізь сапоніт-цеолітну мембрану децю зменшується за перші 13 діб. Потім, цей процес стабілізується на рівні $0,5 - 0,4$ см·доба⁻¹. В процесі фільтрації тритійованої води крізь сапоніт-цеолітну мембрану товщиною 80 мм спостерігалось зменшення питомої активності тритію в фільтраті. Спочатку зменшення питомої активності тритійованої води обумовлено надходженням в фільтрат поверхнево адсорбованої Н₂О. Надалі включаються механізми молекулярного НТО → Н₂О заміщення в міжшаровому просторі і ізотопно-водного обміну в структурних позиціях ОН-груп глинистого мінералу. Вилучення тритію композитом з розчину є адитивним процесом. У композиті за 41 добу фільтрації тритійованої води межі збільшення вмісту тритію не встановлено. Досліджений композит може бути використаний для зменшення питомої активності тритієвого розчину при його фільтрації крізь сапоніт-цеолітну мембрану.

Ключові слова: сапоніт-цеолітовий композит, тритійована вода, мембрана, фільтрація, адсорбція.

Вступ

Серед задач мінімізації екологічних наслідків використання радіоактивних матеріалів та захисту від забруднення навколишнього середовища важливе значення має і потребує вирішення, проблема очищення від тритію різних водних викидів. Як відомо, головними джерелами утворення техногенного тритію є атомна промисловість та ядерна енергетика, зокрема ядерні реактори та підприємства з переробки відпрацьованого ядерного палива тощо. При цьому більша частина утвореного таким чином техногенного тритію знаходиться у вигляді тритійованої води (НТО, де Н₂О>>>НТО) і лише біля 10% представлена газом (НТ), що розвіюється у повітрі до безпечних концентрацій.

Певний вклад в забруднення навколишнього середовища тритієм вносять пункти збереження радіоактивних відходів (ПЗРВ). За час тривалого функціонування в сховищах накопичується волога частково внаслідок порушення герметичності інженерних бар'єрів у вигляді бетонних ємностей, а частково внаслідок дифузійних процесів. При взаємодії з матеріалами, що вміщують тритій, волога перетворюється у високоактивну тритійовану воду (НТО), і такі об'єкти слід розглядати, як ще одне джерело потенційного забруднення навколишнього середовища тритієм.

На АЕС досить широко застосовується очищення невеликих об'ємів високоактивних технологічних вод шляхом ізотопного обміну в системі «водень – вода» (патенти RU 2380144, РФ № 2060801, РФ № 2525423, RU 2148426). При цьому досягається значний ізотопний ефект, але дані технології потребують значних енергетичних затрат для переведення забрудненої тритієм води в паро-газовий стан (РФ № 2295493).

Існують також методи ізотопного фракціонування НТО шляхом низькотемпературної ректифікації (патенти: RU 2201283, RU 2274607, RU 2400433, патент США 4799945, РФ 2142914),), використання яких або потребує значних енергетичних витрат, або призводить до дуже незначного ізотопного ефекту на рівні 1,1 (патенти UA 57558, RU 2010772, RU 2091336).

Виконані нами раніше дослідження показали, що мінерали шаруватої структури і, особливо, глинисті мінерали здатні при контакті з тритійованою водою вилучати з неї тритій [1, 2, 3]. Було показано, що особливості шаруватих мінералів зі структурним мотивом 2:1 (група монтморилоніту) та із стрічково-канальною структурою (група палигорськіту) дозволяють адсорбувати молекули НТО на поверхні глинистих частинок, але й більш міцно утримувати їх у своєму міжшаровому просторі, а також, що більш суттєво, сприяти ізотопно-водневому тритій-протієвому обміну в структурних ОН-позиціях [4].

Відомо, що глинисті породи, як наприклад бентоніт, складений на 75 – 85% із монтморилоніту. Палигорськітові, сепіолітові та інші глини є чудовими гідроізоляторами з дуже низькими коефіцієнтами гідравлічної проникності від $7,5 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-7}$ м·доба⁻¹ [5] та коефіцієнтами дифузії $4,4 \cdot 10^{-11}$ – $7,4 \cdot 10^{-11}$ м²·с⁻¹ [6]. Тому для забезпечення доступу молекул НТО до обмінних позицій необхідно створювати умови для підвищення гідравлічної проникності потенційного адсорбенту. З цією метою у світовій практиці пропонуються, наприклад, бентоніто – піщані суміші із різними пропорціями складових частин [7, 8, 9.].

Більш раціональною, на наш погляд, є пропозиція використовувати в таких мінеральних сумішах цеоліт замість піску [10]. Нашими дослідженнями було підтверджено, що бентоніто-цеолітові суміші дійсно є ефективними адсорбентами тритію із водного розчину [11.]. Разом із тим, було показано, що протягом 45 діб швидкість фільтрації крізь такі композити зменшується внаслідок розбухання монтморилоніту – головної складової бентоніту.

Серед шаруватих силікатів групи монтморилоніту, є дві підгрупи. В одній, діоктаедричній підгрупі координація в октаедричному шарі забезпечується атомами алюмінію. В іншій, триоктаедричній, підгрупі така координація відбувається за рахунок присутності в октаедричному шарі атомів магнію (сапоніт) [13].

Для визначення фільтраційних характеристик сапоніту та його здатності вилучати тритій із водних розчинів виконані експериментальні дослідження, результати яких викладені нижче в даній статті.

Матеріали і методи досліджень

Експериментальні модельні системи створені на базі сапоніту Варварівського родовища (Україна) та цеоліту Сокирницького родовища (Україна).

Сапоніт є різновидом глинистих мінералів із групи смектитів, з високим вмістом магнію. Подібність до монтморилоніту та шарувата структура з елементарним пакетом типу 2:1 свідчить про можливість його використання в якості поглинача важких ізотопів водню. Сапонітові глини у природному зляганні представлені аргілітоподібною строкатою корою вивітрювання туфів, основного складу Берестовецької свити венду. Їх запаси у Варварівському родовищі, відкритому в Україні в Хмельницькій області, становлять понад 34 млн. тонн, в т.ч. балансових запасів на Варварівській і Ташківській ділянках згідно протоколу № 916 від 13.12.2004 р Державної комісії України по запасах корисних копалин затверджено у кількості 22664 тис. тонн. Це родовище є найбільшим, найбільш розвіданим, вивченим і перспективним для промислової розробки сапоніту в світі [12].

Сапоніт є природним сорбентом з високими адсорбційними, іонообмінними, каталітичними та фільтраційними властивостями. Мінерал відноситься до групи триоктаедричних магнієвих смектитів з відносно великими кристалічними ґратками, в якому Al^{3+} в октаедричному шарі майже повністю заміщений на Mg^{2+} , а Si^{4+} у кремній-кисневих тетраедрах частково заміщений на Al^{3+} .

Кристалічна структура сапоніту є типовою для шарових силікатів зі структурним мотивом 2:1 (рис. 1). В макромолекулярних пакетах таких мінералів між двома гексагональними сітками алюміній - кремній-кисневих тетраедрів розташована одна октаедрична магній - киснево-гідроксильна сітка [13]. Верхні та нижні поверхні елементарних пакетів сапоніту вкриті атомами кисню, тому зв'язок пакетів слабкий, де діють Ван-дер-Ваальсові міжмолекулярні сили. Між пакетами знаходяться молекули води та обмінні катіони, які власне і визначають особливості мінералів групи монтморилоніту [15]. Вода в них легко адсорбується між пакетами та легко видаляється з поміж пакетів.

Важливою особливістю кристалічної решітки сапоніту є заміщення в тетраедричній сітці деякої частини атомів кремнію на алюміній [15], внаслідок чого в решітці виникає надлишковий від'ємний заряд, компенсація якого забезпечується протонним обміном [16] чи адсорбуванням з міжшарового простору мінералу обмінних катіонів (частіше це Ca^{2+} або Na^+ , рідше K^+ або Mg^{2+}). Плоскі грані, тобто базальні поверхні кристалічної решітки, зберігають від'ємний заряд, чим забезпечується обмінний потенціал частинок мінералу. Загальний хімічний склад варварівського сапоніту та його кристалографічні властивості наведено в таблицях 1 і 2.

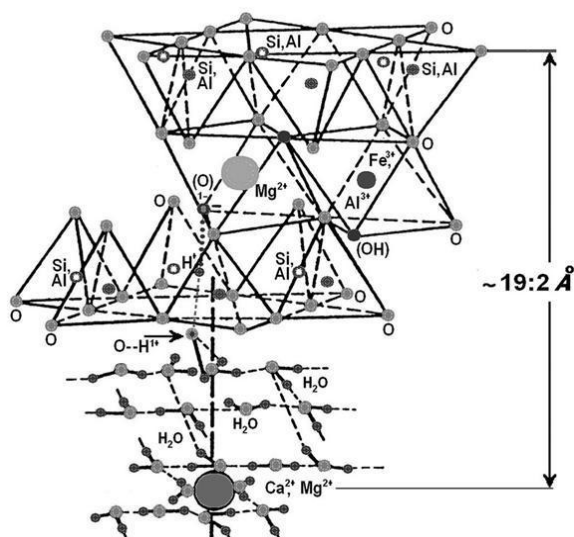


Рис. 1. Ідеалізована структура сапоніту [14]

Таблиця 1. Загальний хімічний склад варварівського сапоніту [12]

Оксиди та їх вміст, % (середній)										
SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	Mn_2O_7	CaO	Na_2O	K_2O	Волога
44,5	1,3	12,9	10,15	2,9	9,7	0,21	2,4	1,45	1,31	8,46

Структурна формула сапоніту має вигляд $(\text{Ca}_5, \text{Na})_3(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Таблиця 2. Кристалографічні властивості варварівського сапоніту [12]

Сингонія	Моноклінна
Параметри комірки	$a = 5.3 \text{ \AA}$, $b = 9.14 \text{ \AA}$, $c = 16.9 \text{ \AA}$ $\beta = 97^\circ$
Співвідношення	$a:b:c = 0.58 : 1 : 1.849$
Об'єм елементарної комірки	$V 812.57 \text{ \AA}^3$ (розраховано за параметрами елементарної комірки)

Щодо інших характеристик мінералу слід відзначити ступінь колоїдності 11,7-12,2%, та розбухання 5,6%, показник пластичності 28,4%, швидкість капілярного просочування $0,08 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$, $\text{pH} = 7,6$, наявність зв'язаної води (25,9%), питома вага $2,70\text{-}3,15 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ та насипна вага $0,96 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [12].

Розподіл вологи по структурних позиціях сапоніту визначено за допомогою термогравіметричного (ТГ) та диференційно-термогравіметричного (ДТГ) аналізів, виконаних на приладі Derivatograph Q 1500-D (МОМ Угорщина).

Термограми знімали при лінійній швидкості нагрівання $\text{K} \cdot \text{хв}^{-1}$ в діапазоні температур $20 - 1000^\circ\text{C}$ у повітряному середовищі з використанням наважки масою 400 мг. В якості еталону застосовували прожарений оксид алюмінію ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Зразок і еталон розміщували у відкритих корундових тиглях із стандартного набору до приладу. Попереднє градування приладу виконували за температурою та питомою теплою фазових перетворень у зразках еталонних стандартів: KNO_3 , Zn , $\alpha\text{-SiO}_2$, Al , BaCO_3 и SrCO_3 , що характеризують увесь досліджуваний діапазон температур [17]. Для перевірки вагової частини приладу використовувалися стандарти: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і CaCO_3 . Усі виміри при градуванні приладу, а також у процесі експерименту виконувалися в ідентичних умовах. Результати термогравіметричного та диференційного термогравіметричного аналізів сапоніту наведено на рис. 2.

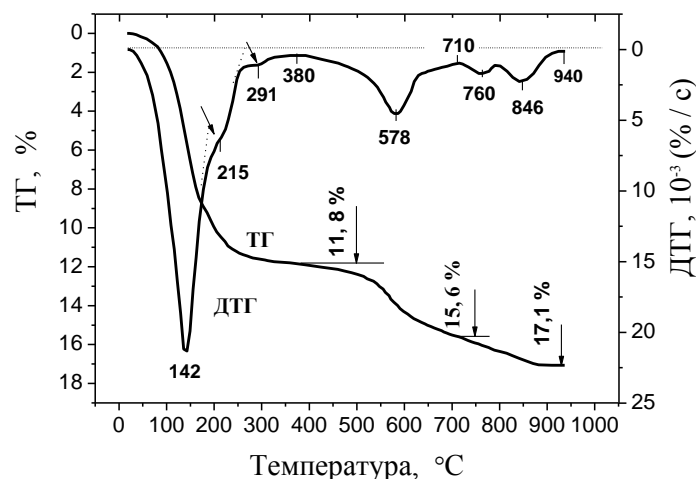


Рис. 2. Результати термогравіметричного та диференційного термогравіметричного аналізів сапоніту

Згідно отриманих даних чітко простежується група ендотермічних піків на кривій ДТГ, що відповідають видаленню вологи із різних структурних позицій мінералу. Найбільш інтенсивною є втрата вологи на початковій стадії дегідратації сапоніту. Випаровування з мінералу порової та поверхнево адсорбованої води в інтервалі температур $70 - 100^\circ\text{C}$ практично без перерви доповнюється видаленням міжшарової води. Цей процес характеризується ендотермічним екстремумом при 142°C , завершується з деякими змінами при температурі 380°C і супроводжується втратою майже 12% загальної маси мінералу.

Менш значуща втрата вологи в інтервалі температур $400\text{-}710^\circ\text{C}$ (3,8%) з ендотермічним піком при 578°C відповідає остаточній втраті сапонітом залишків міжшарової води. При цьому відбувається зменшення базальної міжшарової відстані до $9,7 - 9,5 \text{ \AA}$ [15].

Остаточне руйнування структури сапоніту з видаленням з неї гідроксильних груп відбувається при температурах від 710 до 940°C з двома незначними ендотермічними мінімумами (за даними ДТА) при температурах 760 і 846°C, що призводить до зменшення ваги мінералу на 1,5%.

Другою складовою мінерального композитного адсорбенту є цеоліт (кліноптилоліт) Сокирицького родовища. Цей мікропористий каркасний натрієво-калієвий алюмосилікат із структурною формулою $(\text{Mn}_{0,01-0,03}\text{Mg}_{0,03-0,44}\text{Ca}_{0,52-1,73}\text{Na}_{2,19-3,98}\text{K}_{1,07-1,78})[(\text{Si}_{28,52-28,97}\text{Al}_{6,67-6,95}\text{Ti}_{0,03-0,07}\text{Fe}^{3+}_{0,27-0,47})\text{O}_{72}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$, іонообмінною ємністю 1,5 мг.екв. $\times\text{г}^{-1}$, параметрами елементарної комірки по осях: $a = 1,765 - 1,769$ нм, $b = 1,795 - 1,798$ нм, $c = 0,741 - 0,742$ нм та розміром вхідних вікон каналів кристалічної ґратки біля 0,4 нм, як молекулярне сито, здатен до вилучення із розчинів супутніх забруднювачів у вигляді деяких катіонів: Cs^+ , Pb^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} тощо та газів, а саме: CO , CO_2 , SO_2 , NH_3 , N_2 , HCHO , Ar , O_2 , He , Kr , Xe , CH_3OH , фреону, формальдегіду тощо [18]. Мінерал проявляє стійкість до динамічних навантажень, впливу високих температур, агресивного середовища та іонізуючого випромінювання. Такі властивості кліноптилоліту забезпечують додаткові корисні властивості композиту в разі застосування його в якості мінеральних фільтрів при очищенні тритійованої води, що несе комплексне забруднення.

Для створення модельної експериментальної системи вихідні мінеральні складові композиту були подрібнені до порошку із сухою щільністю сапоніту 1,0406 г $\cdot\text{см}^{-3}$ та цеоліту 0,8692 г $\cdot\text{см}^{-3}$. Наважки сапоніту (48,62 г) та цеоліту (34,12 г) у співвідношенні 50 : 50 об'ємних % були ретельно перемішані у міксері. Отримана суміш була завантажена у фільтрувальну колонку діаметром 35 мм, нижній отвір якої перекритий металевою сіткою з розміром елементарної чарунки 0,1 мм, для створення мінеральної мембрани потужністю 80 мм.

Крізь мінеральну мембрану профільтровували тритійовану воду з використанням дозатора, який дозволяв підтримувати над мінеральною мембраною шар води постійної потужності (10 мм). Схема експериментальної системи наведена на рисунку 3.

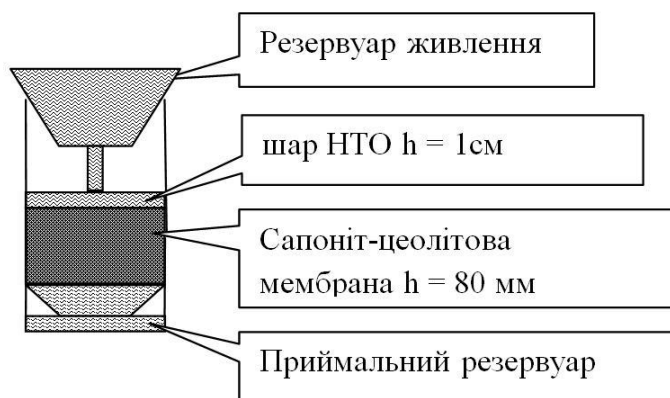


Рис. 3. Схема експерименту з фільтрації НТО крізь композитну мембрану.

Швидкість фільтрації оцінювалась згідно закону Дарсі [19]:

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

де V_k - швидкість фільтрації, Q - витрата води ($\text{см}^3 \cdot \text{доба}^{-1}$), S - площа поперечного перерізу фільтрувальної колонки, де розміщувалась мембрана (см^2), I - напірний градієнт. В умовах наших експериментів $I = 1$, відповідно V_k обчислювалось як частка від ділення витрати води Q ($\text{см}^3 \cdot \text{доба}^{-1}$) на площу поперечного перерізу фільтрувальної колонки S (см^2), де розміщувалась мембрана.

Для визначення динаміки процесу адсорбції тритію з водного розчину регулярно відбирались проби фільтрату, які після очищення від органічних домішок (окиснення додаванням до розчину $K_2Cr_2O_7$) та дистиляції змішували із сцинтилятором Hi Sife 3 Wallac у співвідношенні 8:12. Вміст тритію у підготовлених таким чином емульсіях визначався на рідинному сцинтиляційному β -спектрометрі Quantulus 1220 (LKW Wallac) з похибкою не більше 5%.

Результати експериментальних досліджень та їх обговорення

Можливість використання сапоніт-цеолітового композиту в якості адсорбенту для вилучення тритію з розчину НТО визначається головним чином тими характеристиками, які можуть забезпечити достатню для конкретних технологічних задач швидкість фільтрації і прийнятну ефективність екстракції тритію з розчину. В ході експерименту, що тривав 41 добу, швидкість фільтрації V зменшується у перші 13 діб внаслідок розбухання глинистого мінералу. Надалі процес фільтрації стабілізувався на рівні $0,5 - 0,4 \text{ см} \cdot \text{доба}^{-1}$ (рис. 4).

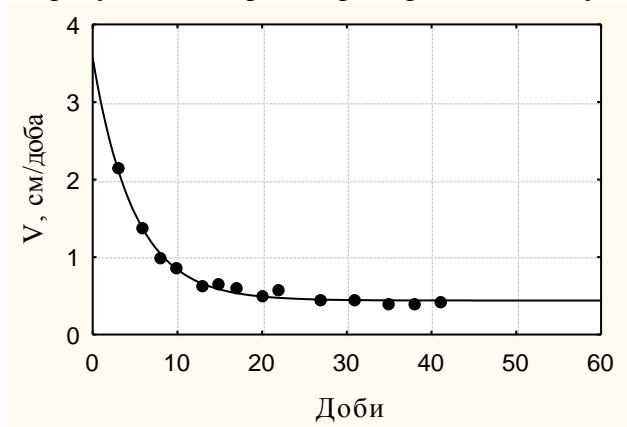


Рис. 4. Швидкість фільтрації НТО крізь сапоніт-цеолітовий композит.

Кінетика процесу може бути описана простим експоненціальним рівнянням типу (2) з рівнем достовірності апроксимації $R = 0,99$.

$$V = a + be^{-kt}, \quad (2)$$

де: V – швидкість фільтрації ($\text{см} \cdot \text{доба}^{-1}$); a, b – параметри, що характеризують першу та другу стадії процесу фільтрації ($\text{см} \cdot \text{доба}^{-1}$), k – константа зміни швидкості цих процесів, доба^{-1} , t – час (доба).

Кінетичні параметри, що характеризують зміну швидкості фільтрації НТО крізь сапоніт-цеолітовий композит (СЦК) наведено в таблиці 3.

Таблиця 3. Кінетичні параметри зміни швидкості фільтрації НТО крізь мембрану СЦК.

Система	$a, \text{см} \cdot \text{доба}^{-1}$	$b, \text{см} \cdot \text{доба}^{-1}$	$k, \text{доба}^{-1}$	R^2
СЦК	0,44	3,128	0,206	0,99

При фільтрації тритійованої води крізь композитні сапоніт-цеолітові мембрани спостерігається зменшення її питомої активності. Для оцінки ступеня очистки НТО від тритію використано показник Pi , що обчислюється як відношення питомої активності тритію у фільтраті до його питомої активності у вихідній тритійованій воді (3):

$$Pi = (Ai / A_0) * 100, \quad (3)$$

де: Pi – частка питомої активності тритію, що залишається у фільтраті (%), Ai – питома активність тритію у фільтраті, $\text{Бк} \cdot \text{дм}^{-3}$, A_0 – питома активність тритію у вихідній НТО, $\text{Бк} \cdot \text{дм}^{-3}$.

За перші 3 – 5 діб цей процес обумовлюється частковим розбавленням концентрації тритію у фільтраті НТО (рис. 5.) за рахунок протієвої води (H_2O), що міститься у мінеральній

субстанції навіть у повітряно-сухій вихідній мінеральній масі. Як показали результати диференційного термогравіметричного аналізу, потенціал для такого розбавлення в сапоніті досить вагомий і складає до 12% маси мінералу (рис. 2.).

В подальшому, внаслідок особливостей структури сапоніту, головної поглинаючої складової сапоніт-цеолітового композиту, збільшення вилучення тритію із НТО, що фільтрується крізь композитну мембрану, починається з 15 доби фільтрації. Це може бути пов'язано з тим, що попереднє просушування мінеральних складових композиту при 110°C, можливо, призвело до деякого зменшення міжшарового простору у структурі сапоніту, що не очікувалось.

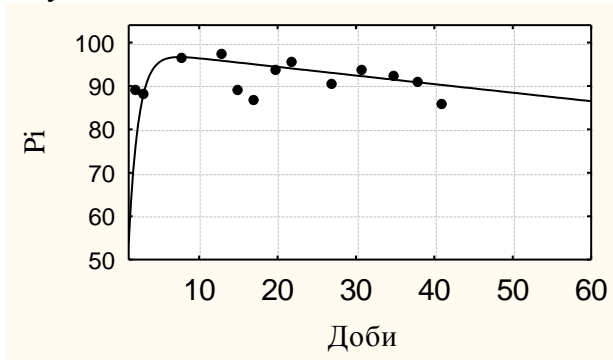


Рис. 5. Ступінь очищення тритійованої води від тритію за час її фільтрації крізь мембрану СЦК:
 P_i – частка вихідної активності тритію, що залишається у фільтраті.

Це, відповідно, призвело до часткового запечатування гексагональних кілець мінералу катіонами, присутніми у його міжшаровому просторі. За 15 діб, вірогідно, відбулась регідрація цих катіонів при розсуванні структурних пакетів і збільшенні міжшарового простору і, як наслідок, звільненням лунок гексагональних кілець в мінеральній структурі. Після цього утворився більш вільний доступ молекул НТО до реакційних позицій в сапоніті і розпочався більш ефективний процес ізотопно-водневого обміну між фільтратом і глинистим мінералом.

Далі розпочинається процес молекулярного обміну між рідкою і мінеральною фазами, коли молекули НТО заміщають молекули H_2O в міжшаровому просторі сапоніту (рис. 1). Можливість для такого обміну обумовлена наявністю міжшарової води, що складає до 4% маси мінералу. Сила зв'язку між елементарними тришаровими пакетами у сапоніті більш потужна, ніж в монтморилоніті, що підтверджується даними термогравіметричного аналізу. Так, якщо у монтморилоніті видалення міжшарової води відбувається після 250°C, то в сапоніті для цього потрібне прогрівання мінералу до 400 - 710°C. Тому цей процес в сапоніті є більш пролонгованим і в деякій мірі комплексується із початком ізотопно-водневого заміщення структурних ОН-груп на ОТ-групи.

Процес ізотопно-водневого обміну в структурі сапоніту відбувається також повільніше ніж у монтморилоніті внаслідок більшої енергії зв'язку в структурних ОН-групах, про що свідчать дані термогравіметричного аналізу (рис. 2). При цьому ступінь очищення НТО від тритію з часом стабільно збільшується (рис. 5).

В цілому, взаємодія тритійованої води з мінеральною субстанцією при її фільтрації крізь мембрану СЦК може бути апроксимована кінетичними рівняннями першого порядку виду (4):

$$P_i = a(1 - e^{-k_1 t}) - b(1 - e^{-k_2 t}), \quad (4)$$

де: P_i – частка вихідної активності тритію, що залишається у фільтраті НТО; a , b – параметри, що характеризують молекулярний та ізотопно-водневий (в структурних ОН-групах) обмін між рідкою і мінеральною фазами, k_1 , k_2 – константи швидкості цих процесів, доба^{-1} , t – час (доба).

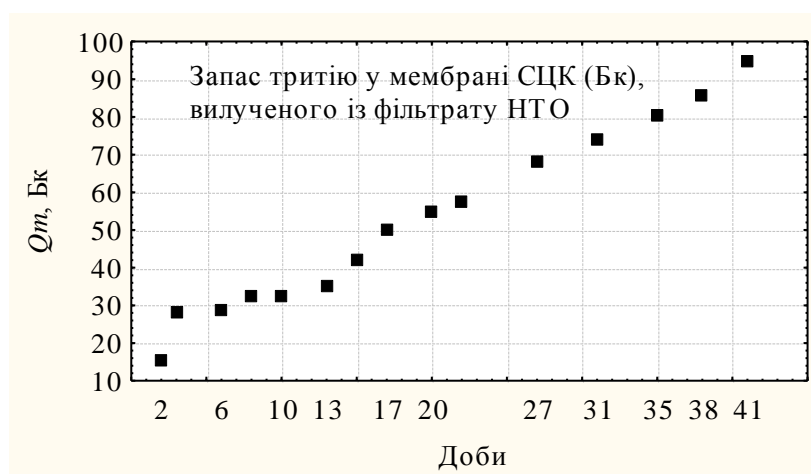
Таблиця 4. Кінетичні параметри процесу очищення тритійованої води (НТО) від тритію при її фільтрації крізь сапоніт-цеолітову мембрану.

Система	a	$k_1, \text{доба}^{-1}$	b	$k_2, \text{доба}^{-1}$	R^2
СЦК	99	0,8	596	4,05E-4	0,75

Фільтрація НТО крізь мембрану СЦК супроводжується адитивним накопиченням тритію, вилученого із НТО у мінеральному адсорбенті. Так, протягом 41 доби спостерігалось безперервне збільшення запасу тритію в композиті (рис.6). При цьому запас тритію в композиті визначався як різниця запасу тритію у вихідній НТО, яку профільтрували крізь мінеральне середовище, та його запасу у фільтраті після пропускання крізь сапоніт-цеолітову мембрану (5):

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

де: Q_m – запас тритію в масі мінерального середовища, Бк; Q_w – запас тритію у використаному об'ємі вихідної НТО, Бк; Q_f запас тритію у об'ємі фільтрату, Бк

**Рис. 6.** Зміна запасу тритію в мембрані СЦК при фільтрації крізь неї НТО, ■ - запас тритію в композиті, Бк.

Ємнісний потенціал СЦК до накопичення тритію, вилученого із НТО, що фільтрується крізь мінеральну мембрану, доцільно представляти, як відносну величину у вигляді відношення запасу тритію у Бк до певної маси адсорбенту. У виконаному досліді показано, що сапоніт у сапоніт-цеолітовому композиті (у перерахунку на 1000 г) здатен за 41 добу накопичити 7700 Бк тритію з НТО питомою активністю дещо більшою за $5000 \text{ Бк} \cdot \text{дм}^{-3}$ і, як свідчить адитивний графік на рисунку 6, це не є межею для такого адсорбенту.

Висновки

Сапоніт-цеолітовий композит за своїми фільтраційними характеристиками є придатним для створення адсорбційних мінеральних мембран. Швидкість фільтрації крізь мембрану такого складу потужністю 80 мм дещо зменшується в перші 13 діб, але потім стабілізується на рівні $0,5 - 0,4 \text{ см} \cdot \text{доба}^{-1}$.

Внаслідок особливостей структури сапоніту, збільшення вилучення тритію із НТО, що фільтрується крізь композитну мембрану, відбувається з 15 доби фільтрації. Це може бути пов'язано із тим, що попереднє просушування мінеральних складових композиту при 110°C можливо призвело до деякого зменшення міжшарового простору в структурі сапоніту і, відповідно, до часткового запечатування гексагональних кілець мінералу катіонами, присутніми у його міжшаровому просторі. За 15 діб вірогідно відбулись регідратація цих катіонів при розсуванні структурних пакетів та збільшення міжшарового простору із

звільненням лунок гексагональних кілець у мінеральній структурі. Після цього утворився більш вільний доступ молекул НТО до реакційних позицій в сапоніті і розпочався більш ефективний процес ізотопно-водневого обміну між фільтратом і мінеральним композитом.

Накопичення тритію в сапоніт-цеолітовому композиті є адитивним процесом, що свідчить про його достатньо високу адсорбційну ємність. Так, менш ніж за 1,5 місяця 1000 г композиту здатні вилучити з НТО питомою активністю, трохи більшою за 5000 Бк·дм⁻³, близько 8000 Бк тритію. Як свідчать результати експерименту, цей термін не є межею для подальшого вилучення тритію композитом з фільтрату НТО.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пушкар'єв О.В., Литовченко А.С., Пушкар'єва Р.О., Яковлев Е.О. Динаміка накопичення тритію в мінеральному середовищі // Мінеральні ресурси України, 2003, № 3, С 42-45
2. Lytovchenko A.S., Pushkarev A.V., Samodurov V.P. et al. Assessment of the potential ability of phyllosilicates to accumulate and retain tritium in structural OH-groups. // Mineralogical Journal. – 2005. N 2. – P. 59-65.,
3. Lopez-Galindo A., Fenoll Hach-Ali P., Pushkarev A.V., et al. Tritium redistribution between water and clay minerals // Applied Clay Science, 2008, v.39, p. 151–159.
4. 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.
5. Строительные грунты и фундаменты. Справочное пособие. Электронный ресурс, режим доступа <http://www.groont.ru/electro/projecting/12.html>
6. Melkior T., Mourzaghi D., Yahiaoui S., et al. Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species // Applied Clay Science, 2004, -26, - P. 99– 107.
7. Ebina Takeo, Rwaichi J.A. Minja1, et al. Correlation of hydraulic conductivity of clay-sand compacted specimens with clay properties // Applied Clay Science Vol.26, 2004, P.3– 12.
8. Tien Y.M., Wu P.L., Chuang W.S., Wu L.H. Micromechanical model for compaction characteristics of bentonite-sand mixtures // Applied Clay Science 26 (2004) 489– 498.
9. Пушкар'єв А.В., Долін В.В., Приймаченко В.М. и др. Кинетика изотопно-водородного обмена в бентонито-песчаной смеси. // Збірник наукових праць/ Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2007. – вип.15. –С. 27-36.
10. Kaya A. and Durukan S. Utilization of bentonite-embedded zeolite as clay liner. // Applied Clay Science -2004.- 25. Issues 1-2 . P. 83-91.
11. Пушкар'єв 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.
12. Янов В.П. Сапонитовые глины. Фонд «Новотех» Электронный ресурс, режим доступа http://www.novotech.kiev.ua/?page_id=65
13. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка, 1988. – 248 с.
14. Кричарь Г. А. Литогенез и минералогия нефтеносных осадочных пород. Часть I. Казань: Казанский университет, 2010 – 64с.
15. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусманн Дж. Пороодообразующие минералы. – М. : Мир, 1966. т.3. – 317 с.
16. Marcelo J. Avena, Marcelo M. Mariscal, Carlos P. De Pauli. Proton binding at clay surfaces in water // Applied Clay Science, 2003, v.24, p. 3–9.
17. Foldvari Maria. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Budapest, 2011, -179 p.
18. Гречановська О.Е. Мінералогія та умови утворення родовищ породоутворюючих цеолітів Закарпаття. Дисертація. Київ. – 2011. – 227 с.
19. Денисов Н.Я. Инженерная геология и гидрогеология. М.: Госстройтехиздат, 1957. -366 с.

REFERENCES

1. A. Pushkarev, A. Lytovchenko, R. Pushkareva, Ye. Yakovlev Dynamics of tritium accumulation in mineral medium // Mineralni resursy Ukrainy, 2003, № 3, S.42-45 [Dynamics of tritium accumulation in mineral medium] / A.Pushkarev, A.Lytovchenko, R.Pushkareva, Ye. Yakovlev // Mineral Resource of Ukraine. -2003. -№ 3. –p.42-45. [in Ukrainian].

2. A. Lytovchenko, A. Pushkarev, V. PSamodurov et al. Assessment of the potential ability of phyllosilicates to accumulate and retain tritium in structural OH-groups. //Mineralogical Journal. – 2005. N 2. – p. 59-65., [in English].
3. A. Lopez-Galindo, P. Fenoll Hach-Ali, A. Pushkarev et al. Tritium redistribution between water and clay minerals //Applied Clay Science, 2008, v.39, p. 151–159. [in English].
4. O. Pushkarev, V. Prymachenko Vzymomodija trytijevoji vody z glynystymy mineralamy.[Interaction between tritium water and clay minerals] / O. Pushkarev, V. Prymachenko //Collected papers/ Institute of Environmental Geochemistry – Kyjiv, 2010. – Issue..18. p.–149-156. [in Ukrainian].
5. Stroitelnyje grunty i fundamente. Spravochnoe posobie. [Constructional soils and foundation] available at:<http://www.groont.ru/electro/projecting/12.html> [in Russian]
6. T. Melkior, D. Mourzagah, S. Yahiaoui, Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species //Applied Clay Science , 2004, -26, - P. 99– 107. [in English].
7. Ebina Takeo, J. Rwaichi Minja1 et al. Correlation of hydraulic conductivity of clay–sand compacted specimens with clay properties // Applied Clay Science Vol.26, 2004, P.3– 12. [in English].
8. Y. Tien, P. Wu, W. Chuang., L. Wu Micromechanical model for compaction characteristics of bentonite–sand mixtures //Applied Clay Science, 2004, v.26, p. 489– 498. [in English].
9. A. Pushkarev., V. Dolin, V. Priymachenko et al. Kinetika izotopno-vodorodnogo obmena v bentonito-peschanoij smesi. [Kinetics of hydrogen isotope exchange in bentonite-sand mixture] / O. Pushkarev, V. Dolin, V. Priymachenko, V. Bobkov., R. Pushkareva // Collected papers/ Institute of Environmental Geochemistry – Kyjiv, 2007. – Issue.15. S.–27-36. [in Ukrainian].
10. A. Kaya and S. Durukan Utilization of bentonite-embedded zeolite as clay liner. //Applied Clay Science -2004.- 25. Issues 1-2 . P. 83-91. [in English].
11. O. Pushkarev, V. Priymachenko, I. Zolkin Vlastyivosti bentonito-zeolitovyh kompozitov shchodo vyluchennja trytijy z trytijevoji vody [Bentonite-zeolite composites' properties with respect to tritium extraction from tritium water] / O. Pushkarev., V. Priymachenko, I. Zolkin // Collected papers/ Institute of Environmental Geochemistry – Kyjiv, 2012. – Issue.20. p.–98-108. [in Ukrainian].
12. V. Janov Saponitovye gliny. Fond “Novotech” . [Saponite clays] Janov V.P. available at: http://www.novotech.kiev.ua/?page_id=65 [in Russian]
13. Ju. Tarasevich Stroenije i himija poverhnosti sloistyh silikatov. [Construction and surface chemistry of laminated silicates] / Ju. Tarasevich Kiev. Naukova Dumka, 1988. – 248 p. [in Russian]
14. G. Krinari Litogenez i mineralogija neftenosnyh osadochnyh porod [Lithogenesis and mineralogy of oil sediment] / G. Krinari Part I. Kazan. University of Kazan, 2010 – 64 p. [in Russian]
15. W. Deer, R. Howie, J. Zussman Rock-forming minerals. – M. : “Mir”, 1966. V. 3. – 317 c. [in Russian]
16. Marcelo J. Avena, Marcelo M. Mariscal, Carlos P. De Pauli. Proton binding at clay surfaces in water // Applied Clay Science, 2003, v.24, p. 3–9. [in English].
17. M. Földvári Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice / Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, 2011, vol. 213, 179 pp. / Mária Földvári / BUDAPEST, 2011. ISBN 978-963-671-288-4 [in English].
18. O. Grechanovska Mineralogija ta umovy utvorennja rodovyshch porodoutvorujuchyh zeolitiv Zakarpattja. [Mineralogy and formation deposits of rock-forming zeolites of Zakarpattja] Dissertation. Kiev. – 2011. – 227 p. [in Ukrainian].
19. N. Denisov Inzhenernaja geologija i gidrogeologaja [Engineering Geology and Hydrogeology] M.: Gosstrojizdat, 1957. -366 c. [in Russian].

МИНЕРАЛЬНЫЙ АДСОРБЕНТ ТРИТИЯ НА ОСНОВЕ САПОНИТА И ЦЕОЛИТА.

**Пушкарёв А. В., Руденко И. М., Кошелев М. В., Скрипкин В. В., Долин В. В. (млад.),
Приймаченко В. М.**

Пушкарёв А. В. к. г-мин.н., вед.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», pushkarevigns@rambler.ru
Руденко И. М. аспирант, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, Irina_mihalovna@ukr.net
Кошелев М. В. н.с., Институт проблем материаловедения НАН Украины, silica-lum@ukr.net
Скрипкин В. В. н.с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, PSRTL@rambler.ru
Долин В. В. (мл.) инж., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, vdolin@ukr.net
Приймаченко В. М. м.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, aleksandr_priima@mail.ru

В статье изложены результаты экспериментальных исследований потенциальной возможности использования сапонит-цеолитовых композитов в качестве минеральных мембран для адсорбции трития из тритированной воды. Установлено, что скорость фильтрации водного раствора сквозь

©Пушкарёв О. В., Руденко И. М., Кошелев М. В., Скрипкин В. В., Долин В. В. (мол.), **Приймаченко В. М.** МИНЕРАЛЬНЫЙ АДСОРБЕНТ ТРИТИУ НА ОСНОВІ САПОНІТУ ТА ЦЕОЛІТУ

сапонит-цеолитовую мембрану несколько уменьшается в первые 13 суток. Затем, этот процесс стабилизируется на уровне $0,5 - 0,4 \text{ см} \cdot \text{сутки}^{-1}$. В процессе фильтрации тритированной воды сквозь сапонит-цеолитовую мембрану толщиной 80 мм удельная активность трития в фильтрате за 41 сутки уменьшилась на 17%. Вначале снижение удельной активности тритированной воды обусловлено поступлением в фильтрат поверхностно адсорбированной H_2O . В дальнейшем включаются механизмы молекулярного $\text{HTO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ замещения в межслоевом пространстве и изотопно-водородного обмена в структурных позициях OH-групп глинистого минерала. Извлечение трития композитом из раствора является аддитивным процессом. В композите за 41 сутки фильтрации тритированной воды предела увеличения содержания трития не установлено. Исследованный композит может быть использован для уменьшения удельной активности тритиевого раствора при его фильтрации сквозь сапонит-цеолитовую мембрану.

Ключевые слова: сапонит-цеолитовый композит, тритированная вода, мембрана, фильтрация, адсорбция.

MINERAL ADSORBENT OF TRITIUM BASED ON SAPONITE AND ZEOLITE

A. Pushkarev, I. Rudenko, M. Koshelev, V. Skripkin, V. Dolin (Jr.), **V. Prymachenko**

A. Pushkarev Ph.D. (Geol.-Min.), Principal Researcher SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS Ukraine», pushkarevigns@rambler.ru

I. Rudenko Doctoral Student SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS Ukraine», Irina_mihalovna@ukr.net

N. Koshelev Researcher, Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS Ukraine, silica-lum@ukr.net

V. Skripkin Researcher SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS Ukraine», PSRTL@rambler.ru

V. Dolin (Jr.) Engineer SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS Ukraine», vdolin@ukr.net

V. Prymachenko Junior Researcher SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS Ukraine», aleksandr_priima@mail.ru

The paper is a result of the experimental research which was performed on the potential usage of saponite-zeolite composites as mineral membranes for adsorption of tritium out of tritiated water. It was found that the rate of filtration of the aqueous solution through a saponite-zeolite membrane decreased slightly during the first thirteen days. Afterwards the filtration process stabilized at a rate of $0.5-0.4 \text{ cm per day}$. A decrease of specific radioactivity of tritium in the filtration product by 17% after 41 days of filtration through an 80 mm saponite-zeolite membrane was observed. The filtration process happened in stages. Initially superficially adsorbed H_2O moved into the aqueous solution from the membrane and was replaced by HTO , thus reducing specific radioactivity of the solution. Then the molecular exchange between HTO and H_2O in the inter-layer space and isotope-hydrogen exchange in the structural position of OH-groups of the clay material came into effect. After 41 days of filtration the saturation of tritium in the composite was not observed. The researched composite can be used to decrease of specific radioactivity of tritium aqueous solutions by filtering it through a saponite-zeolite membrane.

Keywords: saponite-zeolite composite, tritiated water, membrane, filtration, adsorption.

УДК 550.47:550.424

ІЗОТОПНИЙ ОБМІН ТРИТІЮ В ПРОЦЕСІ ВЕГЕТАЦІЇ ВЕРБИ**Бобков В. М., Долін В. В.****Бобков В. М.** к. х. н., ст. н. с, ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», VBgeochim@i.ua**Долін В. В.** д. геол. н., професор, завідувач відділу біогеохімії, ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», vdolin@ukr.net.

*У модельному експерименті вивчено особливості міграції тритію з водної фази середовища існування до складу компонентів верби білої (*Salix alba* L.) та ізотопні ефекти водню в процесі її вегетації. Константа швидкості надходження тритію через кореневу систему до складу внутрішньоклітинного соку рослин становить $2.17 \pm 1.45 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Рівновага між вмістом тритію у воді зовнішнього середовища і внутрішньоклітинному соку рослин встановлюється протягом 1-2 тижнів. При цьому, коефіцієнт фракціонування (α) становить 0.88-0.94 і практично не залежить від концентрації надважкого ізотопу водню у воді середовища. Константа швидкості трансформації тритію в органічно зв'язану форму становить $8.6 \pm 3.0 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. Рівновага встановлюється протягом 4-11 тижнів, $\alpha = 0.17-0.19$ незалежно від концентрації надважкого ізотопу водню у воді середовища. Водночас спостерігається вилучення радіоактивного ізотопу з системи, ймовірно, унаслідок транспірації, з константою швидкості $2.67 \pm 0.27 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$. Швидкість винесення тритію унаслідок транспірації пропорційна вихідній концентрації його у воді середовища. Коефіцієнт фракціонування тритію в процесі транспірації становить 1.2.*

Ключові слова: тритійована вода, верба біла, внутрішньоклітинний сік, органічно зв'язаний тритій, концентрація, константа швидкості.

Вступ

Численні дослідження проведені в зонах впливу сховищ радіоактивних відходів показали, що тритій здатний до істотного накопичення у тканинах дерев [1-6]. У живій деревині тритій, як відомо, концентрується у вільній воді, яка входить до складу внутрішньоклітинного соку рослин (у формі тритієвої води Н-О-Т) і в органічній фазі рослин (целюлозі, лігніні та ін.) шляхом заміщення в них протонів С-Н та С-О-Н груп на тритій. Проведені заміри лише констатують завищений вміст тритію в деревині, але отримані результати не дають змогу оцінити динаміку зазначених процесів. Відкриті території біля сховищ та атомних електростанцій, унаслідок сильного та неконтрольованого впливу атмосферних опадів, ґрунтових вод, сонячного випромінювання та вітрів, не дають змогу кількісно оцінити швидкість та особливості кінетики накопичення тритію у природних рослинах, що зростають в цих зонах.

Для вирішення поставлених задач, нами проведено модельні (*greenhouse*) експерименти, які дозволили в контрольованих умовах оцінити швидкість накопичення тритію в деревині. Як відомо, основними шляхами надходження води в рослини є засвоєння її парової фази через листя та водної фази через коріння. Тому для чистоти експерименту, вся тритійована вода була зібрана у відповідній ємності, де росли саджанці верби. Ємність закрили поліетиленовою плівкою таким чином, щоб тритійована вода лише через коріння могла потрапляти у рослини, а листя ізольовані плівкою, поглинали тільки фонову атмосферну вологу.

Метою даної роботи була оцінка швидкості та ступеня міграції тритію в системі: зовнішнє водне середовище – внутрішньоклітинний сік – органічно зв'язана форма тритію.

Об'єкти та методи досліджень

Об'єктами дослідження були тритійована вода вихідною активністю $C_{\text{вих}} \approx 5600$ Бк/л і саджанці верби білої (*Salix alba* L.) Верба є зручним об'єктом, оскільки вона невибаглива, швидко і добре укорінюється і росте у воді. При штучному освітленні верба добре почувається в умовах модельного експерименту тривалий час. В експериментальних умовах зростання було забезпечено значний надлишок тритієвої води порівняно з кількістю, необхідною для живлення рослин. Тому по відношенню до концентрації тритію у цій «зовнішній» воді визначали балансовий розподіл та кількість тритію, яка увійшла до складу біомаси верби білої.

Методика експерименту. Придатні живці верби (вагою 70 - 140 г та довжиною 50 – 65 см) були нарізані із здорових гілок верби білої в період вегетації. Живці були витримані в розчині гетероауксина, протягом доби для кращого росту коренів і висаджені в землю на вулиці. За три тижня живці проросли та вкрилися листям. Далі їх обережно викопали і перенесли у пластикові прямокутні місткості (№ 1 та 2), ємністю 70 л. (рис. 1).



Рис. 1. Постановка експерименту

Перед посадкою у місткостях розмістили, відповідно, 13.9 кг та 14.7 кг торфу (для кращого росту саджанців) і залили по 66 л води (майже до верху місткості). Через воду протягом всього експерименту пропускали слабкий струм повітря для запобігання гнилісних процесів. Кількість води, з активністю 7 Бк/л, у повітрі кімнати є невеликою (6-7 г/м³ за 15°C), тому її впливом на отримані результати можна знехтувати.

Обидві ємності накрили тонкою поліетиленовою плівкою для зменшення випаровування води, а над нею на відстані 0.5 м розташували дві люмінесцентні лампи потужністю 40 Вт, які світили цілодобово. Температуру води протягом зимово-весняного періоду підтримували на рівні 15 °C. За тиждень саджанці прижились на новому місці.

По тому в обидві ємності було додано невелику кількість концентрованої тритієвої води, таким чином, щоб після її розбавлення, активність води в місткості № 1 становила приблизно 5600 Бк/л, а у місткості № 2 – приблизно 2800 Бк/л. З цього моменту починали відлік часу модельного експерименту.

Один раз на тиждень з кожної ємності відбирали пробу зовнішньої води та по одному саджанцю. Корінці разом із землею видаляли, а стовбур протирали фільтрувальним папером до сухого стану. Після зважування, саджанець з молодими гілками та листям розрізали на невеликі шматки (5 - 6 см) і переносили в 1 л скляну місткість, куди приміщували стакан з 50 г прожареного хлористого кальцію. Місткість закривали чашкою Петрі і витримували у сушильній шафі при температурі 90 °C протягом 24 годин. По тому насичений водою хлорид

кальцію переносили до колби Вюрца і за допомогою газового пальника відганяли всмоктану воду для подальшого визначення її активності.

Напівсуху рослинність в 1 л банці досушували ще 1 добу при температурі 100°C до сталої ваги. Сухий залишок зважували, переносили у кварцову трубку та обережно спалювали його у струмі кисню. Пари води, на виході з трубки, конденсували за допомогою зворотного холодильника. Отриману воду, забруднену продуктами горіння, кілька разів переганяли з додаванням неорганічного безводневого окиснювача до повного окиснення органічних домішок.

Пробу зовнішньої води з кожної ємності також переганяли з додаванням окиснювача. На основі очищених зразків води готували лічильну форму: у спеціальну поліетиленову віалу, ємністю 20 мл наливали 8 г перегнаної досліджуваної води. Якщо кількості проби було недостатньо (< 8 г), то до наважки проби додавали необхідну кількість дистильованої води з відомим вмістом тритію, таким чином щоб загальна кількість води у віалі становила 8 г. До проби додавали 12 г сцинтиляційної рідини OPTIPHASE HiSafe 3 виробництва фірми «Perkin Elmer». Суміш ретельно перемішували і проводили вимірювання за допомогою ультранизькофонового рідинно-сцинтиляційного α - β -спектрометра Quantulus 1220-003 виробництва Фінляндії. Похибка вимірювання не перевищує 5 %.

У місткість № 1 було посаджено 16 саджанців верби, а в місткість № 2 – 25 саджанців. У ході експерименту виявилось, що через листя верба швидко випаровує тритієву воду в повітря. Додатково тритієвої води не додавали, щоб не впливати на балансові показники активності. Тому в першій місткості води було достатньо до завершення експерименту, а в другій – лише до 20 саджанця (земля була ще вогкою, а вільної води вже не стало).

Результати досліджень та їх обговорення

Дві ємності з різною вихідною концентрацією тритію були використані для того, щоб оцінити вплив різних концентрацій тритію на процеси, які вивчаються. У порівнянні з водяними рослинами, верба має істотні переваги. Вона добре росте у воді в лабораторних умовах, швидко набирає вагу, що дає змогу отримати достатню кількість лічильної форми після спалювання.

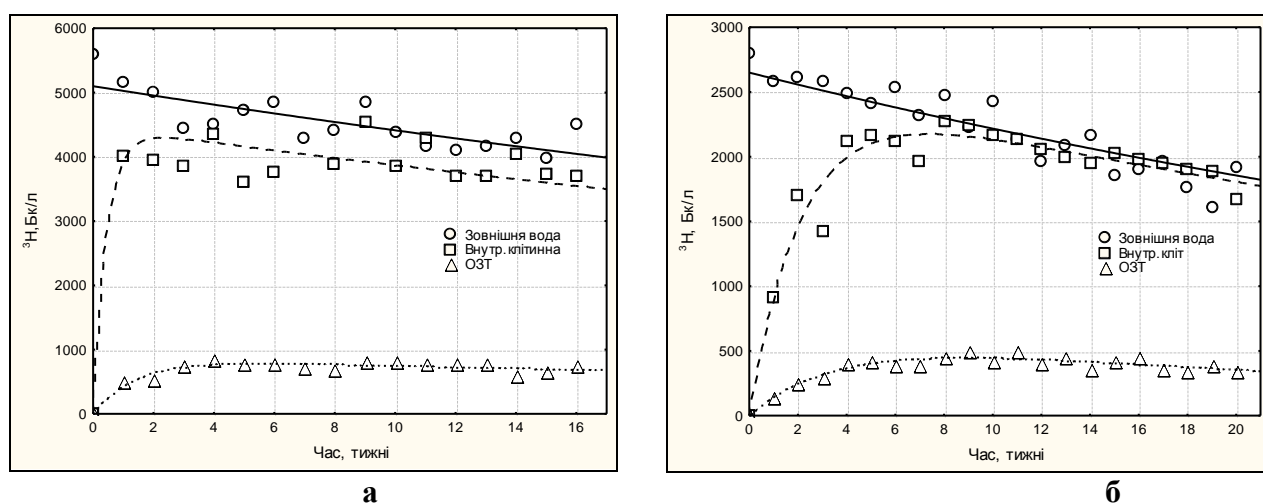


Рис. 2. Розподіл тритію між компонентами системи протягом експерименту:
а – ємність № 1, б – ємність № 2.

Протягом 5 місяців спостерігається істотне зниження концентрації тритію у зовнішній воді системи (верхня крива на рис. 2 а, б). Цей ефект не може бути зумовлений випаровуванням, оскільки при звичайному випаровуванні, навпаки, відбувається концентрування важкого ізотопу [7]. Ймовірно, що ми спостерігаємо тут процес біогенного

винесення важкого ізотопу з системи унаслідок транспірації – випаровування води з поверхні рослин через продихи та кутикулу.

Різниця маси тритію і протію є причиною їх фракціонування у хімічних і фізичних процесах. Це веде до збагачення важкими ізотопами однієї з фракцій порівняно з іншою. Найбільш відчутно цей ефект виявляється при фазових переходах хімічних сполук, у склад яких входять ізотопи водню та, передусім, при випаровуванні води.

Незважаючи на те, що різниця мас молекул H_2O і НТО невелика ($m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{НТО}} = 0.9$), між рідкою та газоподібною фазами води встановлюється рівноважний розподіл ^3H , відмінний від рівномірного. Даний розподіл температуро залежний і визначається різницею тиску пари тритієвої і протієвої води.

Згідно [8, 9] коефіцієнт розподілу тритію між тритійвмісною водою та її паром можна розрахувати за формулою:

$$\alpha = \frac{P_H^0}{P_T^0}, \quad (1)$$

де α – коефіцієнт розподілення, P_H^0 – тиск пари протієвої води за даної температури, P_T^0 – тиск пари тритієвої води у чистому вигляді за тієї ж температури. Аналогічна закономірність справедлива також для дейтерієвої та важкокисневої води. Тому вочевидь у процесі транспірації може відбуватися збагачення води листя важкими ізотопами. Цей ефект було показано для співвідношення $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, яке збільшується у воді листя або шпильок дерев у проміжку від 9 до 15 години доби [10]. У нічний час величина цього співвідношення зменшується, що свідчить про зв'язок фракціонування та інтенсивності транспірації. При цьому величина співвідношення ізотопів кисню не змінювалася у воді гілок, коренів, ґрунту та повітря.

Залежність вмісту ^{18}O в органічній речовині молодого листа деревинних рослин від транспіраційних витрат води описано в роботі [11]. В експериментальному дослідженні впливу процесів транспірації (у тритійвмісній атмосфері) на фракціонування тритію в рослинах (пшениця, кукурудза) було виявлено ефект ізотопного фракціонування у листі транспіруючих рослин [12].

Отже, спостережуваний нами стійкий тренд зниження активності тритію у воді середовища (протягом 4—5 місяців концентрація тритію зменшилася на 20—30 %) свідчить про надзвичайну потужність ізотопного евапотранспіраційного ефекту при вирощуванні верби білої в середовищі тритієвої води (рис. 2). Цей вид рослинності можна порівняти з потужною помпою, яка викачує тритій в атмосферу з водно-болотної системи. Швидкість цього процесу оцінюється за зниженням концентрації тритію у зовнішній воді:

$$C_t = A_1 \times e^{-k_1 t}, \quad (2)$$

де A_1 – початкова активність води, C_t – концентрація тритію у воді середовища на час t , k_1 – константа швидкості біогенного евапотранспіраційного потоку тритію. Розрахована з експериментальних даних величина k_1 становить $(2.4 - 2.94) \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$.

Протягом 5 місяців тривалості експерименту біогенним потоком винесено близько 62 л (94 %) води з системи. Питома швидкість транспіраційного винесення становить $3.8 \cdot 10^{-4} \text{ мл} \cdot \text{с}^{-1}$ (близько 10 л на місяць) на 1 кг біомаси верби. При цьому винесення тритію протягом тижня більш як учетверо перевищує його вміст у внутрішньоклітинній воді верби. Середня питома швидкість винесення тритію біогенним потоком змінюється пропорційно його вмісту в середовищі існування рослин і для вихідної концентрації води $2800 \text{ Бк} \cdot \text{дм}^{-3}$ становить $8.0 \cdot 10^{-6} \text{ Бк} \cdot \text{с}^{-1}$ (21 Бк на міс.), для концентрації $5600 \text{ Бк} \cdot \text{дм}^{-3}$ – $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ Бк} \cdot \text{с}^{-1}$ (44 Бк на міс.) на 1 кг біомаси. У процесі транспіраційного винесення тритієвої води зі системи спостерігається фракціонування тритію з коефіцієнтами (α) 1.43 (за 20 тижнів) та 1.26 (за 16 тижнів) відповідно.

$$\alpha = \frac{C_{t_1}}{C_{t_2}}, \quad (3)$$

У попередніх дослідженнях [6] ми спостерігали ізотопні ефекти щодо накопичення надважкого ізотопу у внутрішньоклітинному сокові водних та водно-болотних рослин і в органічно зв'язаній формі. В експерименті з вирощування верби білої у середовищі НТО такого чіткого ефекту не спостерігається. Коефіцієнт фракціонування тритію між водою середовища і внутрішньоклітинною рідиною (α) становить 0.88-0.94 і практично не залежить від концентрації надважкого ізотопу водню у воді середовища. Коефіцієнт фракціонування в органічно зв'язану форму біомаси верби становить близько 0.17 - 0.19 і, також, практично не залежить від концентрації надважкого ізотопу водню у воді середовища.

Динаміка біогенної міграції тритію у водній формі та його трансформації в органічні сполуки з високою достовірністю описується з позицій формальної кінетики для незворотного процесу:

$$C = A_{2,3} \times e^{-k_1 t} \times (1 - e^{-k_{2,3} t}), \quad (3)$$

де $A_{2,3}$ – максимальна кількість тритію, яка бере участь у біогенній міграції в неорганічній (внутрішньоклітинній водній) (A_2) та органічно зв'язаній (A_3) формах, $k_{2,3}$ – константи швидкості відповідних міграційних процесів; k_1 – константа швидкості вилучення тритію з системи внаслідок транспірації, розрахована з експериментальних даних за рівнянням 2 (рис. 2).

Розраховані величини констант швидкості включення тритію у процеси біоміграції істотно відрізняються (до 2 разів) залежно від початкової концентрації ізотопу в системі (табл.) Спостерігається тенденція щодо збільшення швидкості біогенної міграції тритію з підвищенням його вмісту в системі.

Таблиця. Константи швидкості процесів біоміграції тритію при вирощуванні верби білої в середовищі НТО.

№ ємності	A_1 , Бк	k_1 , с ⁻¹	A_2 , Бк	k_2 , с ⁻¹	A_3 , Бк	k_3 , с ⁻¹
1	5099	$2,40 \cdot 10^{-8}$	4473	$3,62 \cdot 10^{-6}$	864	$1,16 \cdot 10^{-6}$
2	2757	$2,94 \cdot 10^{-8}$	2581	$7,27 \cdot 10^{-7}$	535	$5,64 \cdot 10^{-7}$
Середнє		$2,67 \cdot 10^{-8}$		$2,17 \cdot 10^{-6}$		$8,61 \cdot 10^{-7}$

Висновки

- У процесі життєдіяльності верби білої, в умовах *greenhouse* експерименту, спостерігається потужний транспіраційний ефект, який супроводжується фракціонуванням надважкого ізотопу водню. Питома швидкість біогенного потоку води в системі становить $3,8 \cdot 10^{-4}$ мл·с⁻¹ на 1 кг біомаси рослин. Швидкість винесення тритію унаслідок транспірації пропорційна вихідній концентрації його у воді середовища. Протягом тижня зі середовища біогенним потоком в атмосферу виноситься вчетверо більше надважкого ізотопу, ніж міститься у внутрішньоклітинних соках рослин. Коефіцієнт фракціонування тритію в процесі транспірації становить 1.2.
- В експериментальних умовах не спостерігалось збагачення внутрішньоклітинних соків та органічної речовини рослин тритієм. Забруднена тритієм вода середовища досить швидко потрапляє у внутрішньоклітинний сік верби. При цьому, коефіцієнт фракціонування становить 0.87 - 0.94. Коефіцієнт фракціонування тритію в органічно зв'язану форму становить 0.17 - 0.19.
- Процеси формування тритієвого забруднення рослин в неорганічній та органічній формах підлягають кінетичним закономірностям. Константа швидкості

формування тритієвого забруднення внутрішньоклітинних соків рослин, в середньому, вдвічі більша, ніж константа швидкості його трансформації в органічно зв'язану форму.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Y. Belot, C. Caput, D. Gauthier* Distribution of the organically bound tritium in vegetation exposed to fall-out // *Radiat. Protect. Dosim.* – 1986.- **16**, № 1-2. – P. 111-113.
2. *S. Hisamatsu, Y. Takizawa, T. Abe, T. Katsumata* Fallout ^3H ingestion in Akita, Japan // *Health Phys.* – 1987.- **5**, № 6. – P. 287-293.
3. Tritium in some typical ecosystems // *Technical reports series.* – Vienna: IAEA, 1981.- № 207. – 118 p.
4. *De Vre Mathur, J. Binet* Molecular aspects of tritiated water and natural water in radiation biology // *Progr. Biophys. and Mol. Biol.* – 1984. - № 43. – P. 161-193.
5. *R.M. Brown* Environmental tritium in trees // *Proceedings of the Symposium on Behavior of Tritium in the Environment* (16-20 Oct., 1978). – San Francisco: Jointly organised by IAEA and NEA, 1979. – P. 405-417.
6. *Долін В.В., Пушкар'ов О.В., Шраменко І.Ф. та ін.* Тритій у біосфері.-Київ: Наукова думка, 2012.- 224 с.
7. *Беловодский Л.Ф., Гаевой В.К., Гришмановский В.И.* Тритий. - М.: Энергоатомиздат, 1985.- 247 с.
8. *Бродский А.И.* Химия изотопов.- М.:изд-во АН СССР, 1957. - 602 с.
9. *Рабинович И.Б.* Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей.- М.:Наука, 1968.- 308 с.
10. *H. Forstel* The enrichment of ^{18}O in leaf water under natural condition // *Radiat. and Environ. Biophys.* — 1978. — V.15, № 4. — P. 323 - 341.
11. *A. Ferhi, R. Lettolle* Transpiration and evaporation as the principle factors in oxygen isotope variation of organic matter in land plants. // *Physiol. Veget.* — 1977. — V.15, № 2. — P. 363 - 370.
12. *Сыроватко В. А.* Тритийсодержащая вода в процессах водообмена растений: Дис. ... канд. биол. наук : 03.00.12 / Владимир Алексеевич Сыроватко. – К. 1984.- 149 с.

REFERENCES

1. *Y. Belot, C. Caput, D. Gauthier* Distribution of the organically bound tritium in vegetation exposed to fall-out // *Radiat. Protect. Dosim.* – 1986.- **16**, № 1-2. – P. 111-113.
2. *S. Hisamatsu, Y. Takizawa, T. Abe, T. Katsumata* Fallout ^3H ingestion in Akita, Japan // *Health Phys.* – 1987.- **5**, № 6. – P. 287-293.
3. Tritium in some typical ecosystems // *Technical reports series.* – Vienna: IAEA, 1981.- № 207. – 118 p.
4. *De Vre Mathur, J. Binet* Molecular aspects of tritiated water and natural water in radiation biology // *Progr. Biophys. and Mol. Biol.* – 1984. - № 43. – P. 161-193.
5. *R. Brown* Environmental tritium in trees // *Proceedings of the Symposium on Behavior of Tritium in the Environment* (16-20 Oct., 1978). – San Francisco: Jointly organised by IAEA and NEA, 1979. – P. 405-417.
6. *V. Dolin, O. Pushkar'ov, I.Shramenko et. al.* Tritiy u biosferi [Tritium in the biosphere].-Kiiv: Naukova dumka, 2012.- 224 s. [in Ukrainian]
7. *L. Belovodskiy, V. Gaevoy, V. Grishmanovskiy* Tritiy. [Tritium] - M.: Energoatomizdat, 1985.- 247 s. [in Russian]
8. *A. Brodskiy* Khimiya izotopov. [Chemistry of isotopes] - M.:izd-vo AN SSSR, 1957. - 602 s. [in Russian]
9. *I. Rabinovich* Vliyanie izotopii na fiziko-khimicheskie svoystva zhidkostey. [Influence of isotopy on the physicochemical properties of liquids] - M.:Nauka, 1968.- 308 s. [in Russian]
10. *N. Forstel* The enrichment of ^{18}O in leaf water under natural condition. - *Radiat. and Envi-ron. Biophys.*, 1978, v.15, № 4, p. 323 - 341.
11. *A. Ferhi, R. Lettolle* Transpiration and evaporation as the principle factors in oxygen isotope variation of organic matter in land plants. - *Physiol. Veget.*, 1977, v.15, № 2, p. 363 - 370.

12. V. Syrovatko Tritiysoderzhashchaya voda v protsessakh vodoobmena rasteniy [The water containing tritium in the processes of water exchange of plants]: Dis. kand. biolog. nauk : 03.00.12 / Vladimir Alekseevich Syrovatko. – K. 1984.- 149 s. . [in Ukrainian]

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ТРИТИЯ В ПРОЦЕССЕ ВЕГЕТАЦИИ ВЕРБЫ

Бобков В. Н., Долин В. В.

Бобков В. Н. к. х. н., ст.н.с, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», VBgeochim@i.ua.

Долин В. В. д. геол. н., профессор, заведующий отделом биогеохимии, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», vdolin@ukr.net.

В модельном эксперименте изучены особенности миграции трития из водной фазы среды обитания в состав компонентов вербы белой (Salix alba L.) и изотопные эффекты водорода в процессе их вегетации. Константа скорости поступления трития через корневую систему в состав внутриклеточного сока растений составляет $2.17 \pm 1.45 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Равновесие между содержанием трития в воде внешней среды и внутриклеточного сока растений устанавливается на протяжении 1-2 недель. При этом, коэффициент фракционирования (α) составляет 0.88 - 0.94 и практически не зависит от концентрации сверхтяжелого изотопа водорода в воде среды. Константа скорости трансформации трития в органически связанную форму составляет $8.6 \pm 3.0 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. Равновесие устанавливается на протяжении 4 - 11 недель, $\alpha = 0.17 - 0.19$ и практически не зависит от концентрации сверхтяжелого изотопа водорода в воде среды. В тоже время наблюдается извлечение радиоактивного изотопа из системы, вероятно, вследствие транспирации с константой скорости $2.67 \pm 0.27 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$. Скорость выведения трития вследствие транспирации пропорциональна исходной концентрации его в воде среды. Коэффициент фракционирования трития в процессе транспирации составляет 1.2.

Ключевые слова: тритиевая вода, верба белая, внутриклеточный сок, органически связанный тритий, концентрация, константа скорости.

ISOTOPIC EXCHANGE OF TRITIUM IN THE PROCESS OF WILLOW VEGETATION

V. Bobkov, V. Dolin

V. Bobkov Ph. D. (Chem.), Senior Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NASU», VBgeochim@i.ua

V. Dolin D. Sc. (Geol.), Professor, Head of Department, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NASU» vdolin@ukr.net

In a model greenhouse experiment the peculiarities of tritium migration from the water phase of the habitat into components of white willow (Salix alba L.) and isotope effects of hydrogen during the vegetation have been studied. The rate constant of tritium transfer through the root system to the intracellular sap of plants is $2.17 \pm 1.45 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. The tritium balance between external water and intracellular sap has been come to the equilibrium during 1-2 weeks. Thus, the fractionation factor (α) is 0.88 - 0.94 and does not depend on the concentration of the superheavy isotope of hydrogen in external water. The rate constant of the transformation of tritium in organically bounded species is $8.6 \pm 3.0 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. The equilibrium is set for 4 to 11 weeks, $\alpha = 0.17 - 0.19$ and does not depend on the concentration of the superheavy isotope of hydrogen in external water. At the same time, the extraction of the radioactive isotope from the system, probably owing to transpiration has been observed. The value of rate constant of Tritium transpiration calculated from experimental data is $2.67 \pm 0.27 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. The rate of tritium transpiration is proportional to it concentration in external water. The coefficient of tritium fractionation during transpiration is 1.2.

Keywords: tritiated water, willow, intracellular sap, organically-bounded Tritium, concentration, rate constant.

УДК 502.65:621.039.75:628.3

КОМПОЗИТНЫЙ АДсорбЕНТ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН С ОСАЖДЕННЫМ СЛОЕМ ФЕРРОЦИАНИДА КАЛИЯ-НИКЕЛЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ^{137}Cs ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД**Бондарь Ю. В., Коромысличенко Т. И.**Бондарь Ю. В. к. г.-м. н., ст. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», juliavad@mail.ru
Коромысличенко Т. И. вед. с., Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины

*Синтезирован новый композитный адсорбент для концентрирования ^{137}Cs из загрязненных вод путем осаждения слоя ферроцианида калия-никеля на поверхность модифицированных полипропиленовых волокон. Был реализован двухстадийный метод синтеза, который включал радиационно-индуцированную прививочную полимеризацию мономера «акриловая кислота» на поверхность полипропиленовых волокон на первой стадии и формирование слоя ферроцианида на поверхности модифицированных волокон *in situ* – на второй. Результаты электронно-микроскопического, рентгенофазового и инфракрасного исследований подтвердили формирование ферроцианидного слоя на поверхности волокон. Синтезированный образец был протестирован в качестве адсорбента для селективного выделения ^{137}Cs из модельного раствора с высоким соотношением ионов ^{137}Cs к сумме ионов $\text{K}+\text{Na}$ ($1:2 \times 10^9$). Рассчитанные значения коэффициента распределения ($9.4 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$) и степени адсорбции (72.4 %) свидетельствуют о высокой эффективности использования синтезированных композитных волокон для выделения ^{137}Cs из загрязненных вод с высоким содержанием конкурирующих ионов.*

Ключевые слова: ^{137}Cs , жидкие радиоактивные отходы, композитный адсорбент, полипропиленовые волокна,

Введение

Селективное удаление ^{137}Cs из жидких радиоактивных отходов и количественное определение радионуклида в объектах окружающей среды приобретает в последние годы большое значение. На территории Украины определяющий вклад в суммарную активность поверхностных вод, а также жидких радиоактивных отходов (ЖРО) вносят радионуклиды ^{137}Cs и ^{90}Sr . В поверхностных водах содержание ^{137}Cs , связанное с глобальным выпадением, как правило, невелико и варьирует в пределах 10^{-3} - 10^{-2} Бк/л [1, 2], поэтому гамма-спектрометрическое определение этого радионуклида невозможно без предварительного концентрирования из больших объемов воды (более сотни литров) с использованием селективных сорбентов. Селективные сорбенты также необходимы для выделения ^{137}Cs из растворов с высоким солесодержанием в присутствии большого избытка конкурирующих ионов.

Среди известных природных и синтетических неорганических сорбентов наибольшую эффективность при выделения радионуклидов цезия (^{134}Cs , ^{137}Cs) продемонстрировали нерастворимые двойные ферроцианиды (ФЦ) переходных металлов (Fe, Cu, Co, Zn и др.) с общей формулой $M_1 2n^{I} M_2 (2-n)^{II} [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [1]. Механизм процесса сорбции цезия нерастворимыми двойными ферроцианидами обсуждался во многих публикациях. Полагают, что адсорбция цезия происходит путем ионного обмена катиона M^I (K^+ , Na^+ , H^+ или NH_4^+) на цезий. Ряд селективности имеет следующий вид: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ \approx \text{H}^+ > \text{Li}^+$ [1]. Это означает, что в мультикомпонентных растворах, содержащих наряду с цезием ионы щелочных металлов, ферроцианиды будут преимущественно извлекать ионы цезия.

Однако нерастворимые двойные ферроцианиды синтезируют обычно в виде ультрадисперсных частиц, которые характеризуются низкой механической стойкостью и пептизацией в водных растворах [1]. Чтобы преодолеть эти недостатки был предложен

синтез композитных адсорбентов путем осаждения /или внедрения ультрадисперсных частиц ФЦ на/в твердые матрицы.

С экономической точки зрения и возможности промышленного выпуска недорогих адсорбентов перспективными являются композитные адсорбенты на основе полимерных волокон. Полимерные волокна (или нетканые материалы) благодаря высокоразвитой поверхности характеризуются оптимальными кинетическими параметрами, низким сопротивлением фильтрующего слоя, что позволяет их эффективно использовать как в статических, так и в динамических режимах сорбции. Удобная форма волокнистых материалов дает возможность упростить стадию отделения сорбента от раствора и производить измерения содержания загрязнителя на образце, что обуславливает их преимущества по сравнению с гранулированными и мелкодисперсными неорганическими сорбентами.

Для синтеза композитных адсорбентов полимерные волокна должны содержать химически-активные функциональные группы, которые служат центрами *in situ* формирования неорганической фазы на поверхности волокон. Через функциональные группы неорганические наночастицы также закреплены на поверхности волокон и не подвержены агломерации в условиях эксплуатации адсорбента, что позволяет многократно его использовать как в статическом, так и динамическом режимах сорбции.

Цель данной работы состояла в синтезе композитного адсорбента на основе полипропиленовых волокон с осажденным слоем ферроцианида калия-никеля и апробация их для селективного выделения ^{137}Cs из модельного раствора, содержащего высокие концентрации конкурирующих ионов натрия и калия.

Материалы и методы исследования

Синтез композитного адсорбента. В качестве полимерной основы для получения композитного адсорбента использовали нетканый материал из полипропиленовых волокон с толщиной около 1 мм.

Морфологию волокон до и после синтеза исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-4100 с энерго-дисперсионной приставкой, которую использовали для микроанализа. Перед исследованием образцы напыляли платиной. Инфракрасные (ИК) спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum 100 (PerkinElmer) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Адсорбция ^{137}Cs . Исследование адсорбции ^{137}Cs на синтезированные композитные волокна проводили в статических условиях. В солевой раствор вносили заданное количество радиоактивного цезия в виде раствора нитрата ^{137}Cs . После установления радиохимического равновесия (24 ч) в подготовленный раствор (15 см³) добавляли композитные волокна (0,042 г) и после сорбции (24 ч) раствор отфильтровывали и определяли активность ^{137}Cs радиометрическим методом. Композитные волокна промывали дистиллированной водой и также определяли его активность, обусловленную адсорбированным цезием. Коэффициент распределения ^{137}Cs K_d (см³/г) рассчитывали по формуле

$$K_d = \frac{(a_0 - a_p) \cdot V}{a_p \cdot m}$$

где a_0 и a_p – исходная и равновесная активность радионуклида в растворе соответственно, Бк.

Степень адсорбции определяли по отношению

$$\varepsilon = \frac{a_0 - a_p}{a_p} \cdot 100$$

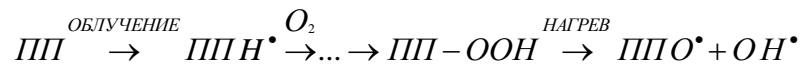
Результаты и их обсуждения

Полипропиленовые волокна являются перспективной основой для синтеза композитных

адсорбентов. Это обусловлено тем, что волокна имеют не только прекрасные физико-химические свойства (низкая плотность – $0.91\text{--}0.92\text{ г/см}^3$, эластичность, устойчивость к двойным изгибам, высокая стойкость к действию кислот, щелочей и органических растворителей, нетоксичность), но и низкую себестоимость.

Широко используемым методом модификации химически инертной основы полипропилена (ПП) является радикальная прививочная полимеризация (прививка) [4]. Этот метод позволяет вводить и химически закреплять на поверхности (и в объеме) инертной полимерной матрицы нано(микро)цепи вторичного прививаемого мономера с желаемой функциональной группой, контролируя при этом длину и плотность привитых цепей. Прививочная полимеризация может быть инициирована как химическими, так и радиационными методами [5]. В настоящее время радиационно-индуцированная прививочная полимеризация под воздействием потока высокоэнергетичных электронов – широко-используемое и интенсивно развиваемое направление модификации полимерных материалов [6–8].

В представленном исследовании для инициации прививочной полимеризации полипропиленовые волокна облучали на воздухе потоком ускоренных электронов с энергией 1.0 МэВ (ускоритель конвейерного типа ЭЛВ-04, ИЯФ, Россия). В результате облучения на поверхности ПП матрицы формировались первичные алкил-радикалы, которые в присутствии кислорода воздуха моментально трансформировались в перекиси и гидроперекиси (в основном). Последние, термически стабильные при комнатной температуре, распадаются при нагревании с образованием макрорадикалов (ППО \cdot) и гидроксил-радикалов (ОН \cdot). Макрорадикал предоставляет место для «прививки» мономера (М), в то время как гидроксил-радикал может инициировать нежелательную реакцию гомополимеризации мономера в растворе (образование цепей M_n). Схематически процесс роста цепей может быть представлен следующим образом:



$\text{ППО}\cdot + \text{М} \rightarrow \text{ППО} - \text{М}\cdot \xrightarrow{kM} \text{ППО} - (\text{М})_k - \text{М}\cdot$ (реакция прививочной полимеризации, рост цепи на поверхности полимерной матрицы);

$\text{ОН}\cdot + \text{М} \rightarrow \text{М}\cdot - \text{ОН} \xrightarrow{nM} \text{М}\cdot - (\text{М})_n - \text{ОН}$ (реакция гомополимеризации; рост цепи в растворе).

Для получения композитных полипропиленовых волокон с осажденным слоем ферроцианида калия-никеля был реализован двухстадийный синтез. На первой стадии была осуществлена радиационно-индуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты [9], что позволило ковалентно закрепить на поверхности химически инертных полипропиленовых волокон цепи полиакриловой кислоты (ПАК) с химически-активными карбоксильными группами. На второй стадии проводили *in situ* осаждение слоя ферроцианида калия-никеля, центрами формирования и закрепления которого на поверхности волокон служили карбоксильные группы полиакриловой кислоты.

В результате синтеза были получены композитные волокна с осажденным слоем ферроцианида калий-никель (ФЦ К-Ni). Белый цвет исходных полипропиленовых волокон изменился на зеленовато-оливковый.

На электронно-микроскопических снимках исходных полипропиленовых волокон (рис. 1а) и волокон с привитыми цепями ПАК можно видеть, что они имеют округлую форму и гладкую текстуру (рис. 1а, б). После осаждения слоя ФЦ К-Ni изменилась форма волокон (1в). При большом увеличении проявляется наноструктура осажденного слоя ФЦ К-Ni (рис. 1б,с).

Результаты микроанализа в отмеченной области на поверхности волокна (рис. 2а, б) показали в осажденном слое присутствие элементов, соответствующих составу ферроцианида калия-никеля — С, О, N, Fe, K, Ni. На СЭМ-изображении композитного

волокна видно, что ферроцианидный слой осаждается на поверхности волокон в виде плотного равномерного слоя.

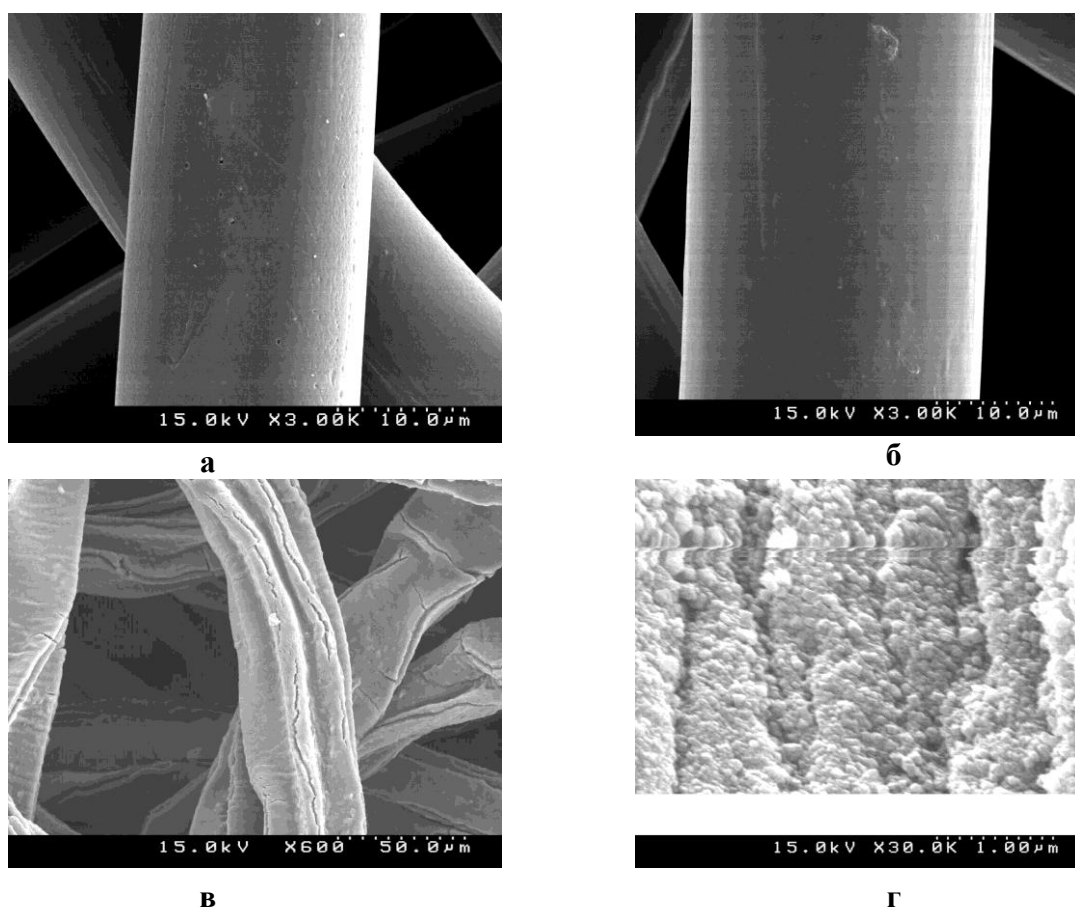


Рис. 1. Микрофотографии исходных ПП волокон (а), ПП волокон с привитыми цепями ПАК (степень прививки 171%) (в) и привитых ПП волокон (степень прививки 171%) с осажденным слоем ферроцианида калия-никеля (г)

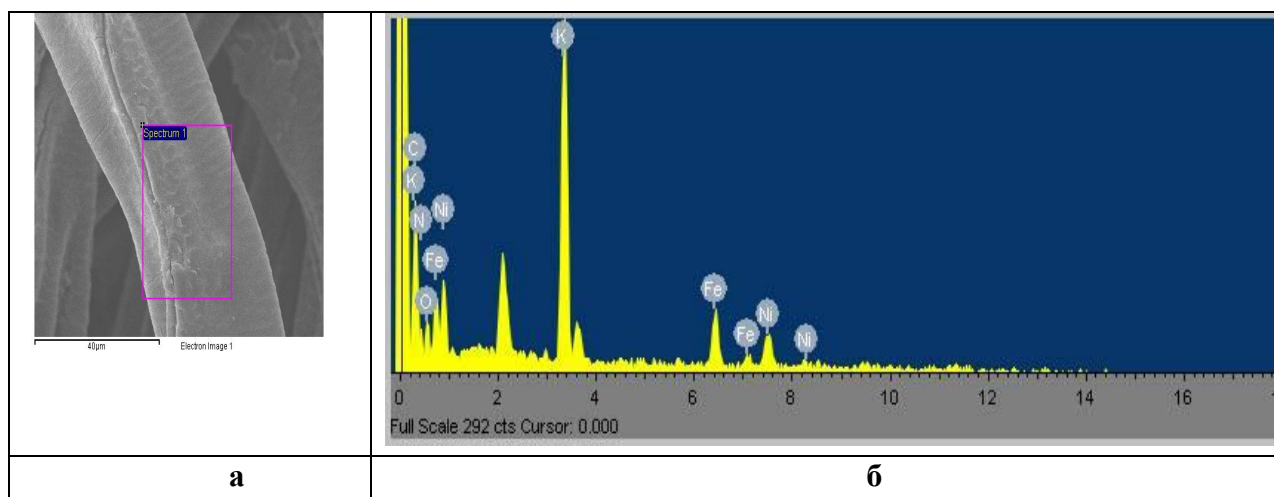


Рис. 2. Результаты микроанализа (б) и СЭМ-изображение выделенного участка (а) композитного волокна осажденным слоем ферроцианида калия-никеля.

Образование ферроцианидного слоя на поверхности волокон подтвердилось данными ИК-Фурье спектроскопии. В спектрах композитных волокон с осажденным слоем ФЦ К-Ni

(рис. 3., спектр 3) присутствует интенсивная полоса поглощения при волновом числе 2090 см^{-1} , соответствующая области валентных колебаний C-N группы, координированной с металлом, указывает на наличие комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

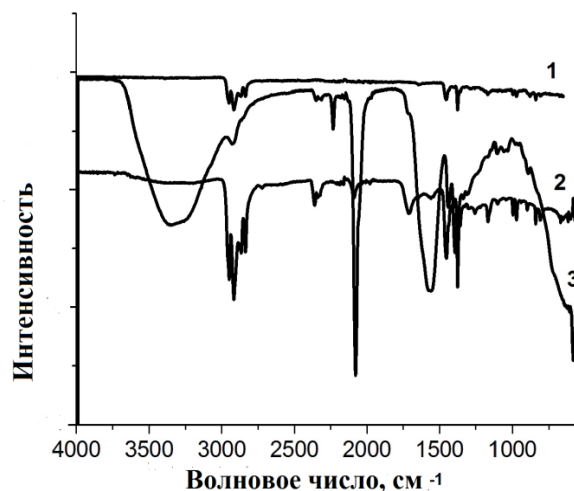


Рис. 3. ИК спектры полипропиленовых волокон (1), волокон с привитыми цепями ПАК (2), композитных волокон с осажденным слоем ФЦ К-Ni (3).

Образование слоя ФЦ К-Ni на поверхности волокон также подтверждается данными рентгенофазового исследования (рис. 4). На рисунке 4а представлена типичная рентгеновская дифрактограмма ферроцианида К-Ni [11], а полученные нами дифрактограммы полипропиленовых волокон и волокон с осажденным слоем ФЦ К-Ni показаны на рисунке 4б. На дифрактограмме композитных волокон появились новые пики при $2\theta = 17.5^\circ$ и 25.1° , 30.6° , 35.6° , 40.4° и 44.5° (идентичные ферроцианиду К-Ni на рис. 4а), что свидетельствует об образовании новой кристаллической фазы на поверхности полипропиленовых волокон с гранецентрированной кубической решеткой.

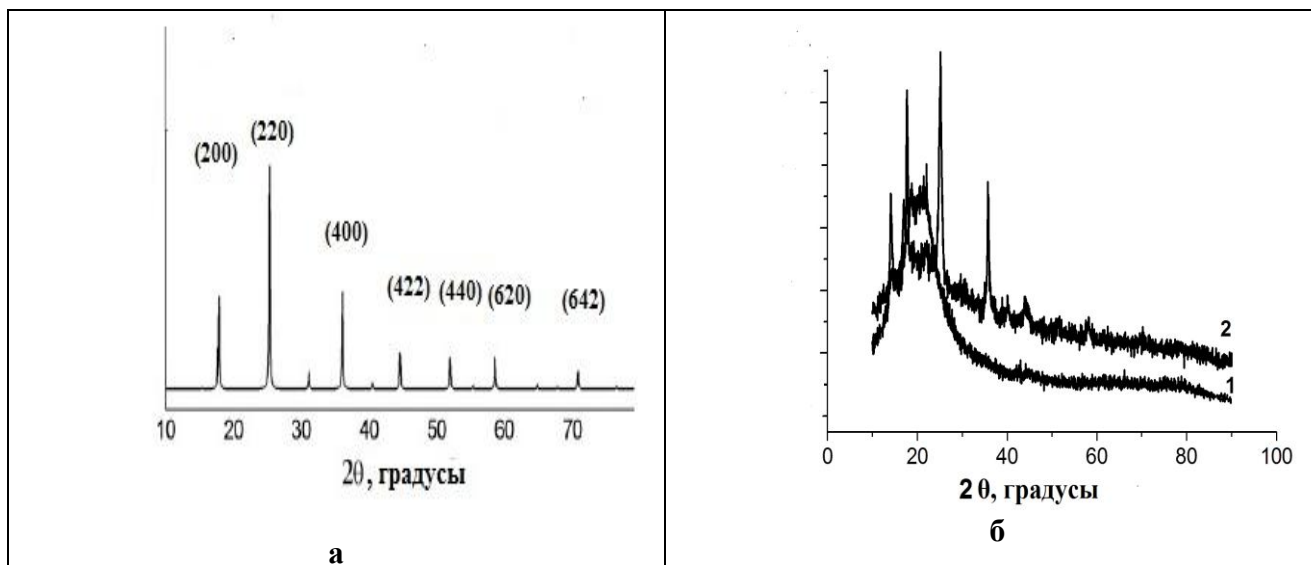


Рис. 4. Типичная рентгеновская дифрактограмма ферроцианида К-Ni – (а); дифрактограммы полипропиленовых волокон – (б, спектр 1) и волокон с осажденным слоем ФЦ К-Ni – (б, спектр 2).

Чтобы судить о способности синтезированного нами адсорбента селективно извлекать ионы цезия из мультикомпонентных растворов, содержащих конкурирующие ионы калия и

© Бондарь Ю.В., Коромысличенко Т.И. КОМПОЗИТНЫЙ АДсорбЕНТ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН С ОСАЖЕННЫМ СЛОЕМ ФЕРРОЦИАНИДА КАЛИЯ-НИКЕЛЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ^{137}Cs ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД

натрия, были проведены исследования по сорбции Cs из высокосолевого раствора на основе рапы из лимана Куяльник Одесской обл. (рапа ЛК). Рапа ЛК имеет хлоридный натриево-магниевый состав. Ее основными составляющими являются следующие компоненты, мг/л: анионы Cl^- – 60 529-86 550, HCO_3^- – 229-337, SO_4^{2-} – 3 183-4 410; катионы $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ – 22 951-34 644, Mg^{2+} – 4 957-7 470, Ca^{2+} – 1425-2 012. Присутствуют также и другие микрокомпоненты, мг/л: бром — 200-800, фтор – 0,03-0,25, бор – 9,4-24,2; а также Pb, Cd, Cu, Zn, V, Cr, Hg, кремневая кислота, фенолы, гуминовые кислоты, жирные кислоты, полисахариды. Суммарная минерализация рапы – 94-132 г/л, pH – 7,2-7,8 [12].

Был приготовлен раствор (pH ~7) на основе рапы ЛК с высоким соотношением ионов цезия к сумме ионов натрия и калия ($^{137}\text{Cs}:(\text{K}+\text{Na})=1:2 \times 10^9$). Плоский образец композитного нетканого материала на основе полипропиленовых волокон с низкой степенью прививки (50%) был протестирован в качестве адсорбента для ^{137}Cs . Активность исходного раствора ($V=15 \text{ см}^3$) составила $2,38 \cdot 10^3$ Бк (табл.1). После адсорбции ^{137}Cs на синтезированные композитные волокна ($m = 0.042 \text{ г}$) активность фильтрата снизилась до $6,56 \cdot 10^2$ Бк. Рассчитанные значения коэффициента распределения ($K_d=9,4 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$) и степень адсорбции ($\xi=72.4 \%$) свидетельствуют о высокой эффективности использования синтезированных композитных волокон для адсорбции радионуклида ^{137}Cs из высокосолевых растворов.

В табл. 1 представлены результаты активности исходного раствора, фильтрата и образца после адсорбционного эксперимента. Разница активностей исходного раствора и фильтрата совпадают с активностью образца из композитных волокон. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования синтезированных композитных волокон для определения (и выделения) ^{137}Cs в низкоактивных растворах (природных и промышленных водах, в питьевой и морской воде, молоке и др.) путем преконцентрирования радионуклида из больших исследуемых объемов на адсорбент с последующим измерением активности композитного образца. Необходимо проведение дополнительных исследований для определения оптимальных параметров синтеза образцов, эффективных как для селективного выделения, так и для экспресс определения ^{137}Cs в загрязненных водах.

Таблица 1. Адсорбция ^{137}Cs на композитный адсорбент на основе полипропиленовых волокон с осажденным слоем ферроцианида калия-никеля

Активность раствора, Бк			Активность адсорбента, Бк	K_d , $\text{см}^3/\text{г}$	ξ , %
Раствор*	Фильтрат	Δ			
2380	656	1724	1650, 1650, 1710 (ср.1670)	9.4×10^2	72.4

* Соотношение ионов цезия-137 к сумме ионов натрия и калия в растворе – $1:2 \times 10^9$.

Выводы

Рассмотрен перспективный метод синтеза новых композитных волокон путем *in situ* осаждения слоя ферроцианида калия-никеля на поверхность модифицированных полипропиленовых волокон. Результаты электронно-микроскопического, рентгенофазового и инфракрасного исследований подтверждают формирование ферроцианидного слоя на поверхности волокон.

Композитные волокна характеризуются высокой селективностью по отношению к ионам цезия в присутствии большого избытка конкурирующих ионов натрия и калия.

Синтезированные волокна могут быть рекомендованы для экспресс-определения радиоизотопов цезия в природных и промышленных водах, а также для очистки низкоактивных ЖРО с высоким содержанием конкурирующих ионов натрия и калия.

ЛІТЕРАТУРА

1. Клепус В. Г. Радіоекологічне вивчення водойм міської зони Києва / В. Г. Клепус, Ю. М. Ситник, О. Є. Кагрян та ін. // Наукові записки. Серія: біологія, спец. випуск: гідроекологія. – Тернопільський педуніверситет. – 2001. – Т. 4. – № 15. – С. 17-18.
2. Кузьменко М. І. Радіонукліди та їх екологічне значення у водоймах України / М. І. Кузьменко, Д. І. Гудков, І. В. Паньков // Наукові записки. Серія: біологія, спец. випуск: гідроекологія. – Тернопільський педуніверситет. – 2001. – Т. 4. – № 15. – С. 19-21.
3. Тананаєв И.В. Химия ферроцианидов / И. В. Тананаев, Г. Б. Сейфер, Ю. Я. Харитонов и др. – М.: Наука, 1971. – 320 с.
4. Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems / A. Chapiro - New York: Interscience, 1962. – 712 p.
5. Kato K. Polymer surface with graft chains / K. Kato, E. Uchida, E. Kang, et al. // Prog. Polym. Sci. – 2003. – V. 28, № 2. – P. 209-259.
6. Bhattacharya A. Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications / A. Bhattacharya, B. N. Misra // Prog. Polym. Sci. – 2004. – V. 29, № 8. – P. 767–814.
7. Кабанов В.Я. Радиационная химия полимеров / В. Я. Кабанов, В. И. Фельдман, Б. Г. Ершов и др. // Химия выс. энергий. – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 5-21.
8. Nasef M.M. Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions / M.M. Nasef, O. Güven // Prog. Polym. Sci. – 2012. – V. 37, № 12. – P. 1597-1656.
9. Бондарь Ю.В. Оптимизация условий радиационно-химического синтеза полипропиленовых волокон с карбоксильными группами / Ю. В. Бондарь, Д. Х. Хан // Доповіді НАН України. – 2012. – № 9. – С. 111-117.
10. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото — М.: Мир. 1991. — 536 с.
11. Chang C-Y. Nickel hexacyanoferrate multilayers on functionalized mesoporous silica supports for selective sorption and sensing of cesium / C-Y. Chang, L-K. Chau, W-P. Hu, et al. // Micropor. Mesopor. Mat. – 2008. – 109, № 1-3. – P. 505–512
12. Эннан А. А. Особенности ионно-солевого состава воды Куяльницкого лимана / А. А. Эннан, Г. Н. Шихалеева, С. К. Бабинец и др. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2006. – Т. 11, № 1-2, С. 67-74.

REFERENCES

1. V. Klepus Radioekologichne vyvchennia vodoim miskoi zony Kyieva [Radioecological study of ponds of Kiev city zone] / V. H. Klepus, Yu. M. Sytnyk, O. Ye. Kahlian ta in. // Naukovi zapysky. Seria: biolohiia, spets. vypusk: hidroekolohiia. – Ternopil'skyi peduniversytet. – 2001. – T. 4. – № 15. – S. 17-18 [in Ukrainian].
2. M. Kuzmenko Radionuklidy ta yikh ekolohichne znachennia u vodoimakh Ukrainy [Radionuclides and their ecological significance in Ukraine ponds] / M. I. Kuzmenko, D. I. Hudkov, I. V. Pankov // Naukovi zapysky. Seria: biolohiia, spets. vypusk: hidroekolohiia. – Ternopil'skyi peduniversytet. – 2001. – T. 4. – № 15. – S. 19-21. [in Ukrainian]
3. I. Tananaev Khimiia ferrotsianidov [Chemistry of ferrocyanides] / I. V. Tananaev, G. B. Seifer, Yu. Ia. Kharitonov i dr. – M.: Nauka, 1971. – 320 s. [in Russian]
4. A. Chapiro Radiation Chemistry of Polymeric Systems / A. Chapiro - New York: Interscience, 1962. – 712 p.
5. K. Kato Polymer surface with graft chains / K. Kato, E. Uchida, E. Kang, et al. // Prog. Polym. Sci. – 2003. – V. 28, № 2. – P. 209-259.
6. A. Bhattacharya Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications / A. Bhattacharya, B. N. Misra // Prog. Polym. Sci. – 2004. – V. 29, № 8. – P. 767–814.
7. V. Kabanov Radiatsionnaia khimiia polimerov [Radiation chemistry of polymers] / V. Ya. Kabanov, V. I. Feldman, B. G. Ershov i dr. // Khimiia vys. energii. – 2009. – T. 43, № 1. – S. 5-21. [in Russian]
8. M. Nasef Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions / M.M. Nasef, O. Güven // Prog. Polym. Sci. – 2012. – V. 37, № 12. – P. 1597-1656.
9. Yu. Bondar Optymizatsiia uslovii radiatsionno-khimicheskoho sinteza polipropilenovykh volokon s karboksilnymi gruppami [Optimization of radiation-chemical synthesis of polypropylene fibers with carboxyl groups] / Yu. V. Bondar, D. Kh. Khan // Dopovidi NAN Ukrainy. – 2012. – № 9. – S. 111-117. [in Russian]

10. K. Nakamoto *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedynenii* [Infrared spectrums of inorganic and coordination compounds / K. Nakamoto — M.: Myr. 1991. — 536 s. [in Russian]
11. C-Y. Chang Nickel hexacyanoferrate multilayers on functionalized mesoporous silica supports for selective sorption and sensing of cesium / C-Y. Chang, L-K. Chau, W-P. Hu, et al. // *Micropor. Mesopor. Mat.* — 2008. — **109**, № 1-3. - P. 505–512
12. A. Ennan Osobennosti ionno-solevogo sostava vody Kuialnitskogo limana / A. A. Ennan, G. N. Shykhaleeva, S. K. Babinets i dr. // *Visnyk ONU. Khimii*. — 2006. - Т. 11, № 1-2, S. 67-74. [in Russian]

КОМПОЗИТНИЙ АДСОРБЕНТ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНОВИХ ВОЛОКОН З ОСАДЖЕНИМ ШАРОМ ФЕРОЦІАНІДУ КАЛІЮ- НІКЕЛЮ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ^{137}Cs ІЗ ЗАБРУДНЕНИХ ВОД

Бондар Ю. В., Коромисліченко Т. І.

Бондар Ю. В. к. г.-м. н., ст. н. сп., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», juliavad@mail.ru
Коромисліченко Т. І. пров. сп., Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

*Синтезовано новий композитний адсорбент для концентрування ^{137}Cs із забруднених вод шляхом осадження шару фероціаніду калію - нікелю на поверхню модифікованих поліпропіленових волокон. Був реалізований двохстадійний метод синтезу, який включав радіаційно-індуковану прищепну полімеризацію мономера «акрилова кислота» на поверхню поліпропіленових волокон на першій стадії і формування шару фероціаніду на поверхні модифікованих волокон *in situ* – на другій. Результати електронно-мікроскопічного, рентгенофазового і інфрачервоного досліджень підтвердили формування фероціанідного шару на поверхні волокон. Синтезований зразок був протестований як адсорбент для селективного видалення ^{137}Cs з модельного розчину з високим співвідношенням іонів ^{137}Cs до суми іонів $\text{K}+\text{Na}$ ($1:2 \times 10^9$). Розраховані значення коефіцієнта розподілу ($9,4 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$) і ступеня адсорбції (72.4 %) свідчать про високу ефективність використання синтезованих композитних волокон для видалення ^{137}Cs із забруднених вод з високим вмістом конкуруючих іонів.*

Ключові слова: ^{137}Cs , рідкі радіоактивні відходи, композитний адсорбент, поліпропіленові волокна, фероціанід калію-нікелю, селективність

COMPOSITE ADSORBENT BASED ON POLYPROPYLENE FIBERS WITH DEPOSITED LAYER OF POTASSIUM-NICKEL FERROCYANIDE FOR CONCENTRATION OF ^{137}Cs FROM CONTAMINATED WATERS

Yu. Bondar, T. Koromyslichenko

Yu. Bondar Ph. D. (Geol.-Min.), Senior Researcher of the SI «Institute of Environmental Geochemistry of the NASU», juliavad@mail.ru
T. Koromyslichenko Principal Specialist of the M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NASU

*Novel composite adsorbent for ^{137}Cs concentration from contaminated waters was synthesized by deposition of K-Ni ferrocyanide layer on the modified polypropylene fibers' surface. A two-stage synthesis was applied: radiation-induced graft polymerization of acrylic acid monomer onto the surface of polypropylene fibers, followed by *in situ* formation of potassium nickel ferrocyanide layer within the grafted chains. Data of scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and infrared spectroscopy confirmed the formation of ferrocyanide layer on the fibers' surface. The synthesized sample was tested as adsorbent for selective removal of ^{137}Cs from the model solution with high ratio of ^{137}Cs ions to the sum of K and Na ions ($1:2 \times 10^9$). The calculated values of distribution coefficient ($9.4 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$) and adsorption degree (72.4 %) testify to the high efficiency of the synthesized composite fibers in ^{137}Cs removal from contaminated waters with high concentration of competitive ions.*

Keywords: ^{137}Cs , liquid radioactive waste, composite adsorbent, polypropylene fibers, potassium-nickel ferrocyanide, selectivity

УДК: 621.039.741

ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ КОБАЛЬТУ-60 ТА МАРГАНЦЮ-54 ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ СОРБЕНТАМИ З БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РОЗЧИНІВ

Ярошенко К. К., Бортнік Є. В., Кузенко С. В., Колябіна І. Л., Бондаренко Г. М.

Ярошенко К. К. м. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», hetzer@i.ua

Бортнік Є. В. студ., Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

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

Колябіна І. Л. к. г. н., пров. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», kolira_igns@i.ua

Бондаренко Г. М. д. г.-м.н., проф., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», bogernik@mail.ru

В статті наведено результати дослідження кінетики сорбції ^{60}Co та ^{54}Mn на природних та модифікованих сорбентах. Об'єктами дослідження були: 1) природні та Na-модифіковані бентоніти Черкаського родовища (ПБА-20); бентоніти Горбківського родовища; чеські бентоніти Black Hill (Ca-форма) та Rokla (Na-форма); 2) природні, лужно- та кислотнo-модифіковані цеоліти Сокирницького родовища 3) палигорськіти Горбківського і Сокирницького родовищ. Встановлено, що серед досліджуваних зразків сорбентів найбільш ефективними сорбентами щодо Co та Mn є Na-модифіковані бентоніти ПБА-20, Rokla та лужно-модифікований цеоліт, а отже модифікація природних сорбентів натрієм в разі підвищує ступінь сорбції Co та Mn. Частка водорозчинної форми сорбції Co та Mn на досліджуваних природних та модифікованих сорбентах є незначною і не перевищує 6%. Найбільший вміст іонообмінної форми Co мають бентоніти ПБА-20 (45%), Rokla (60%) та лужно-модифікований цеоліт (65%), а Mn – лужно-модифікований цеоліт (45,5%). Найбільша частка кислотнорозчинної форми сорбції Co визначена при сорбції на бентоніті ПБА-20 та лужно-модифікованому цеоліті і складає 35 та 40% відповідно, а найбільша частка кислотнорозчинної форми сорбції Mn складає близько 30% при сорбції на лужно-модифікованому цеоліті. Найбільш міцна (переважання вмісту кислотнорозчинної та залишкової форм) фіксація Co та Mn відбувається при сорбції на промислово модифікованих бентонітах ПБА-20, Rokla та лужно-модифікованому в лабораторних умовах цеоліті.

Ключові слова: рідкі радіоактивні відходи, сорбція, кобальт-60, марганець-54, бентоніт, цеоліт, палигорскіт.

Вступ

Дотримання безпеки при зберіганні, транспортуванні і захороненні рідких радіоактивних відходів (РРВ) передбачає їх обов'язкове переведення в затверділу форму, яка спроможна впродовж тривалого часу міцно утримувати найбільш небезпечні радіонукліди [1]. Діюча на українських атомних електростанціях схема переробки забруднених радіонуклідами розчинів шляхом глибокого упарювання і послідувочої 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. Природні сорбенти значно дешевші, ніж синтетичні, та мають досить високу сорбційну здатність. Особливу увагу серед природних матеріалів

привертають алюмосилікати, зокрема бентоніти та цеоліти. Для підвищення швидкості та ступеню сорбції використовують різні методи модифікації природних сорбентів [2].

Мета роботи: дослідження кінетики сорбції ^{60}Co та ^{54}Mn з модельного розчину РРВ, вивчення форм їх фіксації природними і модифікованими сорбентами.

Для створення наближених до реальних умов, сорбцію ^{60}Co та ^{54}Mn проводили з модельного розчину не упарених РРВ. Для імітації радіоактивних ізотопів ^{60}Co та ^{54}Mn модельного розчину були внесені стабільні Co та Mn . Визначення концентрації Co та Mn в розчинах проводилися методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

Вивчення форм фіксації Co та Mn природними та модифікованими сорбентами проводили методом послідовного вилуговування (див. п.4 методики експериментальних досліджень), подібну методику використовували в роботі Кононенко Л.В. та ін. [3], також описану в роботі «Методы определения микроэлементов в природных объектах» [4].

Характеристики бентонітів та цеолітів. Їх хімічний та мінералогічний склад

Бентоніти – різновид пластичних вибілюючих глин, складаються, в основному, з мінералів групи монтморилоніту ($\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) або бейделіту ($\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_9 \cdot (\text{OH})](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), колір – від білого до ясно-зеленого і ясно-синього, іноді – кремовий, жовтий, червоний або коричневий [5]. Бентоніти містять не менше 60% мінералів монтморилонітової групи, інші 40% домішок це гідрослюди, змішаносарові утворення, каолініт, палигорскіт та ін. [6]. Бентоніти є середньопористими породами (коефіцієнт пористості 0,48 - 0,80; в середньому - 0,55). Щільність бентонітів змінюється від 2,66 до 2,84 г/см³, що пов'язано із вмістом заліза [7]. Набухаємість гідротермальних бентонітів становить 12,8 разів, вулканогенно-осадових – 8,1 разів, у тому числі лужних різновидів в 10 і лужноземельних у 3 рази. Лужноземельні бентоніти осадового і елювіального типів характеризуються низькою набухаємістю (не перевищує 25%).

Сорбційні властивості бентонітових глин, головним чином, визначаються складом і кількісним вмістом смектитів (монтморилонітів). Високі ємнісні і сорбційні властивості смектитів визначаються дуже великою їх дисперсністю та наявністю дефектів у структурі, що визначає існування значної кількості активних центрів на їхній поверхні [8]. Бентоніт має високу сорбційну здатність по відношенню до катіонів металів, що може бути використано для сорбційного вилучення радіонуклідів з РРВ. Бентоніт є доступним та дешевим матеріалом для використання в якості сорбенту.

Цеоліти – мінерали з групи каркасних водних алюмосилікатів лужних і лужноземельних елементів з тетраедричним структурним каркасом, що включає сорбційні центри, зайняті катіонами і молекулами води. За визначенням Брек Д. [9] та Smith J.V. [10] цеоліти – алюмосилікатні структури, які містять іонообмінні катіони і зворотно сорбують та десорбують воду. Емпірична формула цеоліту може бути записана як $\text{M}_{2n} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [9] або $\text{M}_{x/n} \cdot (\text{AlO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ [10], де M – катіони з валентністю n (зазвичай це Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} та ін.), z – число молекул води, а відношення y/x може змінюватися від 1 до 5 для різних видів цеолітів.

Сокирницьке родовище цеолітів клиноптилолітового типу. Вміст клиноптилоліту складає понад 60%, домішки – монтморилоніт, кварц, польовий шпат, опал, вулканічне скло. Пористість – 44%; щільність – 2,37 кг/м³, питома поверхня – 50-65 м²/г, ємність катіонного обміну – 150 мг-екв/г, стійкість до дії лугів pH 7-13, сумарна питома активність природних радіонуклідів 144,5 Бк/кг. Для клиноптилоліту характерна висока спорідненість до крупних катіонів Cs^+ , Rb^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , доведена їх спроможність поглинати Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} . Хімічний склад цеоліту наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Хімічний склад досліджуваного цеоліту

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O+ Na ₂ O	F	As	Pb	Cu
Вміст, %	71,5	13,1	0,9	0,5	3,44	0,68	0,014	3,03	0,025	0,0015	0,002	0,02

Природні та модифіковані сорбенти, використані в дослідженні:

1. Чеський природний бентоніт Black Hill (Ca-форма)
2. Чеський промислово-модифікований бентоніт Rokla (Na-форма)
3. Природний бентоніт Черкаського родовища
4. ПБА-20 – промислово-модифікований натрієм бентоніт Черкаського родовища
5. Природний бентоніт Горбківського родовища
6. Природний палигорськіт
7. Природний цеоліт Сокирницького родовища
8. Лужно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища
9. Кисотно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища

Методика лабораторної модифікації цеоліту

Лужна модифікація: концентрація NaOH – 5,5 %, час активації 2,75 години в режимі кипіння зі зворотнім холодильником при співвідношенні фаз Т:Р = 1:2;

Кислотна модифікація: реагент – 20% соляна кислота, час обробки – 2 години в режимі кипіння зі зворотнім холодильником, співвідношення фаз Т:Р = 1:2.

Методика експериментальних досліджень

1. Приготовано модельний розчин не упарених РРВ, склад якого наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Склад вихідного модельного розчину РРВ

Макро-компонент	* Концентрація, мг/дм ³	Мікро-компонент	Концентрація, мг/дм ³	Радіонуклід	Активність, Бк/дм ³
BO ₃ ³⁻	1500	Co ²⁺	36	⁴⁰ K	550
Na ⁺	4600	Mn ²⁺	7	⁹⁰ Sr	3200
K ⁺	1000	Sr ²⁺	45	¹³⁷ Cs	3450
Cl ⁻	3500	Cs ⁺	36	pH розчину = 11,5	
NO ₃ ⁻	1600	Ca ²⁺	0,8		
SO ₄ ²⁻	4000	Fe ³⁺	0,7		

* - значення отримані гравіметрично

2. Наважки досліджуваних сорбентів (по 0,25 г) заливали 25 мл модельного розчину РРВ (табл. 2). Проби залишали на різні інтервали часу від 4^x годин до 14 діб з періодичним перемішуванням при температурі 20 ± 1°C;
3. По закінченні відповідного інтервалу часу розчини декантували та проводили вимірювання залишкової концентрації Co²⁺ та Mn²⁺ методом атомно-абсорбційної спектроскопії;
4. Після сорбції сорбент заливали 25 мл дистильованої води, для визначення частки водорозчинної форми Co²⁺ та Mn²⁺, та витримували в контакті впродовж однієї доби при періодичному перемішуванні. Далі розчин декантували, а бентоніт заливали 25 мл ацетатно-амонійного буферного розчину (pH=5) та витримували в контакті впродовж однієї доби, для визначення частки обмінно-поглинутих Co²⁺ та Mn²⁺. Розчин знову

декантували, а сорбент заливали 25 мл 0,1М розчину HNO_3 та витримували в контакті впродовж доби для визначення частки кислоторозчинної форми сорбції Co^{2+} та Mn^{2+} . Аналогічно до п. 3 в кожному фільтраті визначали ступінь десорбції Co^{2+} та Mn^{2+} , вимірюючи їх концентрації в відповідних пробах.

Результати дослідження та їх обговорення

Результати дослідження сорбції Co (рис. 1А) та Mn (рис. 1Б) показали, що сорбційна рівновага при поглинанні даних елементів з модельного розчину РРВ як природними, так і модифікованими сорбентами встановлюється протягом однієї - семи діб.

Максимальний ступінь сорбції Co та Mn встановлено для Na -модифікованих бентонітів ПБА-20, Rokla та лужно-модифікованого цеоліту ($> 98\%$). Час встановлення сорбційної рівноваги при сорбції як Co , так і Mn бентонітом ПБА-20 складає 1 добу, при сорбції бентонітом Rokla та лужно-модифікованим цеолітом – 4 доби. Сорбційна рівновага при сорбції обох металів кальцієвими бентонітами Черкаського родовища та Black Hill встановлюється через 7 діб від початку експерименту. Ступінь сорбції Co не перевищує 70%, а Mn - 40%. Низький ступінь сорбції Co встановлений на палигорскіті (до 30%), а Mn – на кисло-модифікованому цеоліті (до 20%). Найнижчі ступені сорбції Co та Mn визначені для природного цеоліту та бентоніту Горбківського родовища ($< 15\%$). Таким чином, за ефективністю сорбції як Co , так і Mn (збільшення ступеню сорбції та зменшення часу встановлення рівноваги) розглянуті сорбенти можна розташувати в послідовності: ПБА-20, Rokla, лужно-модифікований цеоліт $>$ Black Hill, бентоніт Черкаського родовища $>$ палигорскіт (для Co); кисло-модифікований цеоліт (для Mn) $>$ бентоніт Горбківського родовища, природний цеоліт Сокирицького родовища.

Тобто, найбільш ефективними сорбентами щодо Co та Mn серед досліджених зразків є Na -модифіковані сорбенти (ПБА-20, Rokla та лужно-модифікований цеоліт). Отже, модифікація природних сорбентів натрієм в разі підвищує ступінь сорбції Co та Mn .

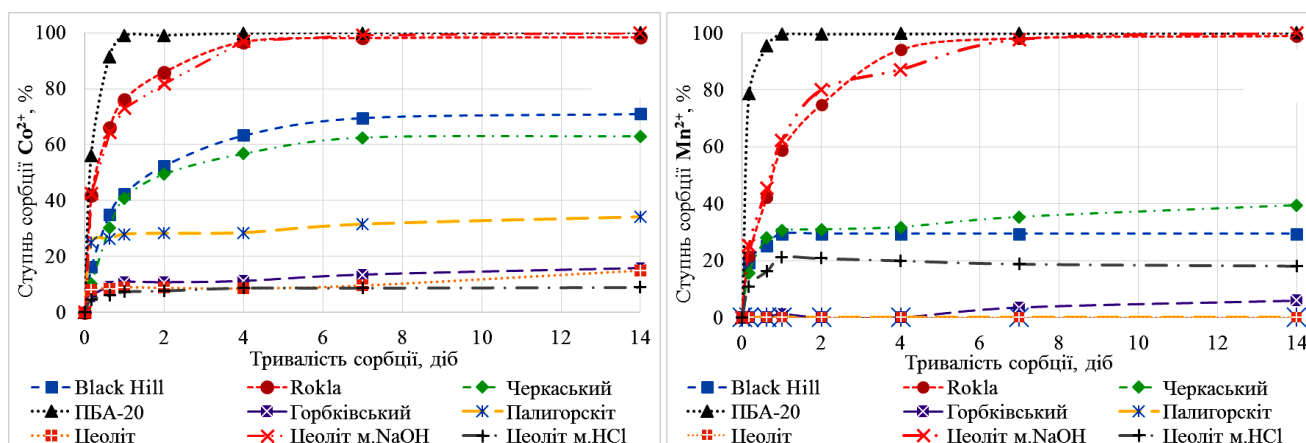


Рис. 1. Кінетика сорбції Co та Mn на природних та модифікованих сорбентах

Найменш міцно зв'язаною є водорозчинна форма сорбції (вилуговування дистильованою водою). Встановлено, що десорбція дистильованою водою Co (рис. 2А) та Mn (рис. 2Б) на досліджуваних природних та модифікованих сорбентах є незначною і загалом не перевищує 6%. Вміст водорозчинної форми залежить від часу сорбції та змінюється по-різному для розглянутих сорбентів. При сорбції Co бентонітами ПБА-20, Rokla, Black Hill, та лужно-модифікованим цеолітом вміст водорозчинної форми є мінімальним (не перевищує 0,5%). На першому етапі (0 - 4 доба) спостерігається збільшення частки до максимального значення (0,5%); на другому етапі (4 - 14 доба) – незначне зменшення частки. При сорбції Co бентонітом Черкаського родовища частка водорозчинної

форми сорбції поступово збільшується до максимального значення (1%) на 7 добу експерименту. Інша картина спостерігалась для бентоніту Горбківського родовища, природного цеоліту Сокирницького родовища та палигорськіту: після різкого зростання вмісту водорозчинної форми сорбції Со до максимальних значень за перші 4 години експерименту, надалі вміст форми поступово зменшувався до мінімальних значень на 4 - 7 добу експерименту (1,8 - 1%; 2,8 - 13%; 5 - 3% відповідно).

Аналогічний тренд спостерігається і при сорбції Со (рис. 2А) кислотномодифікованим цеолітом, проте час досягнення максимуму (5,4%) збільшився до 1 доби, а подальше зменшення є більш швидким і вміст водорозчинної форми досягає мінімуму (1,3%) на 7 добу експерименту.

Фіксація **Mn** (рис. 2Б) у водорозчинній формі всіма досліджуваними сорбентами протікала в два етапи: спочатку мало місце стрімке збільшення частки водорозчинних форм з досягненням на певний час максимальних значень, після чого протікало поступове її зменшення до 7 доби експерименту. В подальшому вміст водорозчинної форми практично не змінювався. Час досягнення максимуму суттєво відрізняється для досліджених сорбентів. За цією ознакою можна умовно виділити дві групи. До першої відносяться природні та модифіковані бентоніти а також природний та лужно-модифікований цеоліт, для яких час досягнення максимального вмісту водорозчинних форм (до 1%) складає 1 - 4 доби. До другої відносяться кислотномодифікований цеоліт та палигорскіт (час досягнення максимуму - до 4 годин). Слід також зазначити, що максимальний вміст водорозчинних форм для сорбентів, віднесених до другої групи є більш високим та складає 5 та 1,4% відповідно.

В цілому можна зробити висновок, що найменша частка водорозчинної форми при сорбції як Со, так і Mn характерна для бентонітів Черкаського родовища, Black Hill, ПБА-20, Rokla та лужно-модифікованого цеоліту.

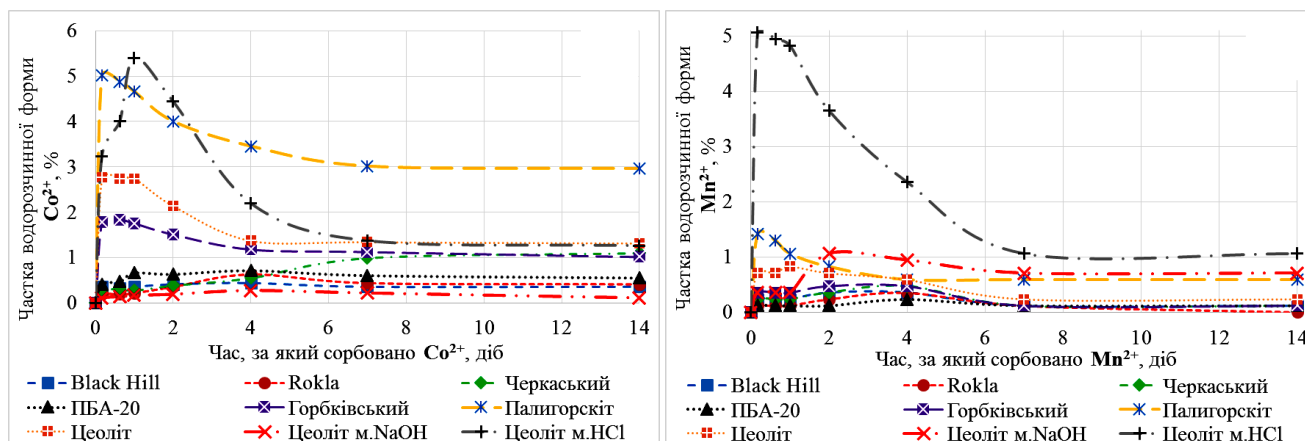


Рис. 2. Десорбція Со та Mn з природних та модифікованих сорбентів дистильованою водою

Наступною за міцністю є **іонообмінна форма**, що визначається десорбцією ацетатно-амонійним буферним розчином. Із результатів визначення вмісту іонообмінної форми Со (рис. 3А) видно, що для всіх досліджуваних сорбентів на першому етапі (до 1 - 7 доби експерименту, в залежності від сорбенту) відбувається збільшення частки до максимальних значень. На другому етапі відбувається незначне зниження вмісту іонообмінної форми Со (бентоніти Черкаського та Горбківського родовищ, Rokla, лужно-модифікований цеоліт) або вміст практично не змінюється (інші досліджувані сорбенти). За максимальним вмістом іонообмінної форми Со досліджувані сорбенти можна розмістити в послідовність: Rokla (60%) > лужно-модифікований цеоліт (55%) > ПБА-20 (50%) > Black Hill (39%) > бентоніт Черкаського родовища (31,5%) > палигорскіт (20%) > бентоніт Горбківського родовища (8,2%) > природний цеоліт Сокирницького родовища (6%) > кислотномодифікований цеоліт (1,5%).

Частка іонообмінної форми **Mn** (рис. 3Б) стрімко зростає за перші 4 години сорбції із подальшими незначними коливаннями в сторону збільшення (бентоніт Rokla, палигорскіт) або зменшення (інші досліджувані сорбенти). Істотно відрізняється за динамікою вмісту іонообмінної форми **Mn** лужно-модифікований цеоліт, для якого частка іонообмінної форми поступово зростає протягом всього експерименту (14 діб) до максимального значення – 45,5%. Максимальна частка іонообмінної форми сорбції **Mn** складає на: 1) лужно-модифікованому цеоліті – 45,5%; 2) бентонітах Rokla та Black Hill – 16 та 15%; 3) бентонітах Черкаського родовища та ПБА-20 – 3,5 та 3,2%; 4) бентоніті Горбківського родовища, природному та кислотно-модифікованому цеолітах – менше ніж 1,5%.

Отже, найбільшим вмістом іонообмінної форми **Co** характеризуються бентоніти ПБА-20, Rokla та лужно-модифікований цеоліт; **Mn** - лужно-модифікований цеоліт.

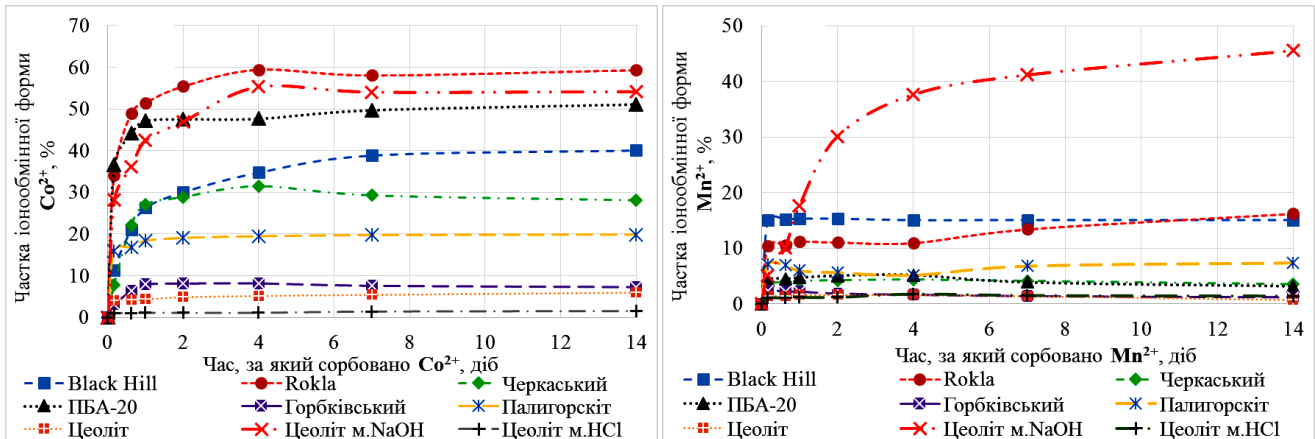


Рис. 3. Десорбція **Co та **Mn** з природних та модифікованих сорбентів ацетатно-амонійним буферним розчином (рН=5)**

Кислотнорозчинна форма сорбції є фіксованою та більш міцно зв'язаною за іонообмінну форму та визначається десорбцією 0,1М розчином азотної кислоти. Визначення вмісту кислотнорозчинної форми сорбції **Co** (рис. 4А) дозволило зробити висновок, що з часом її частка поступово зростає до досягнення максимальних значень на 7 - 14 добу експерименту: при сорбції бентонітами ПБА-20 – 35,5%, Black Hill – 26%, Черкаського родовища – 25%, Rokla – 23%, лужно-модифікованим цеолітом – 32% та палигорскітом – 7%. При сорбції **Co** кислотнорозчинною формою є мінімальною (до 2%) та досягає максимальних значень за 1 добу експерименту.

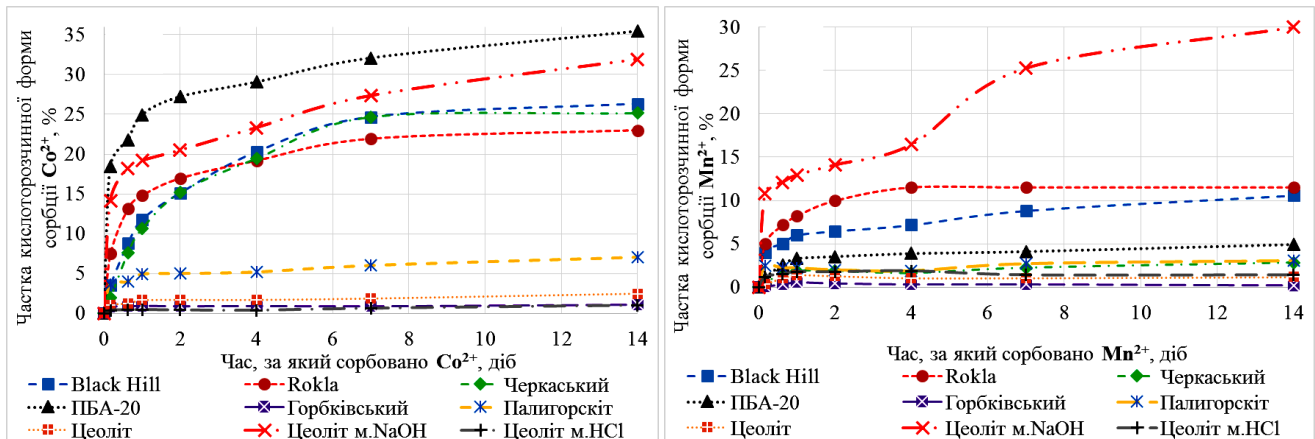


Рис. 4. Десорбція **Co та **Mn** з природних та модифікованих сорбентів азотною кислотою**

© Ярошенко К.К., Бортнік Є.В., Кузенко С.В., Колябіна І.І., Бондаренко Г.М. ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ КОБАЛЬТУ-60 ТА МАРГАНЦЮ-54 ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ СОРБЕНТАМИ З БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РОЗЧИНІВ

Частка кислоторозчинної форми сорбції **Mn** (рис. 4Б) для більшості досліджуваних сорбентів поступово зростає з часом (2 - 14 діб експерименту, в залежності від сорбенту) до максимальних значень. Серед використаних сорбентів відрізняється лужно-модифікований цеоліт, динаміка вмісту кислоторозчинної форми **Mn** якого протікає в чотири етапи: 1) до 4 години експерименту – частка кислоторозчинної форми **Mn** різко збільшується до 11% 2) 4 години - 4 доби – поступово збільшується до 16,5% 3) 4 - 7 доба – швидко зростає до 25,3% 3) 7 – 14 доба – поступово збільшується до 30%.

Найбільша частка кислоторозчинної форми **Mn** складає 30% при сорбції на лужно-модифікованому цеоліті, значно менша на бентонітах Rokla та Black Hill – 11,5 та 10,5% відповідно. Частка кислоторозчинної форми **Mn** на бентонітах Черкаського та Горбківського родовищ, ПБА-20, палигорскіті, природному та кислотно-модифікованому цеолітах мінімальна (1 - 5%).

Тобто, найбільш ефективні за кислоторозчинною формою сорбції **Co** є бентоніти ПБА-20, Rokla та лужно-модифікований цеоліт; **Mn** - лужно-модифікований цеоліт.

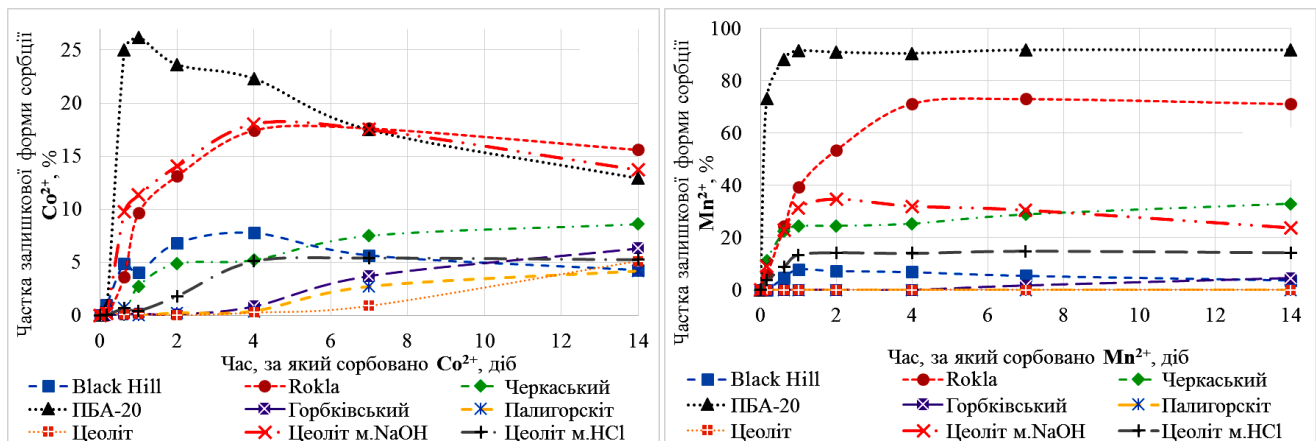


Рис. 5 Частка залишкової форми **Co** та **Mn**, сорбованих на природних та модифікованих сорбентах

Під залишковою формою сорбції **Co** та **Mn** в даному випадку слід розуміти частку поглинутих металів, що не була десорбована жодним з вищевказаних способів. Визначається як різниця між сорбованим **Co/Mn** та сумою часток водорозчинної, іонообмінної та кислоторозчинної форм. Частка залишкової форми **Co** (рис. 5А) для першої групи досліджуваних сорбентів в залежності від часу на першому етапі зростає до максимальних значень для: бентоніту ПБА-20 – до 26% за 1 добу експерименту; бентонітів Rokla (18%), Black Hill (7,8%), лужно- та кислотно-модифікованих цеолітів (18 та 5% відповідно) – за 4 доби. На другому етапі відбувається зменшення частки залишкової форми на 1 – 10% в залежності від сорбенту. Для другої групи сорбентів – бентоніти Черкаського (8,6%) та Горбківського (6,3%) родовищ, природний цеоліт (5,2%), Палигорскіт (5,1%) частка залишкової форми поступово зростає протягом всього експерименту.

Частка залишкової форми **Mn** (рис. 5Б) зростає з часом сорбції бентонітами ПБА-20, Rokla, Черкаського родовища та кислотно-модифікованому цеоліті до максимальних значень (91,5%; 71%; 33%; 14%) за 1 - 4 доби експерименту та практично не змінюється в подальшому. Вміст залишкової форми лужно-модифікованого цеоліту та бентоніту Black Hill зростає до максимального значення (35 та 7,9%) за 2 доби сорбції з подальшим поступовим зменшенням до 24 та 3,6% на кінець експерименту.

Таким чином, найбільша частка залишкової форми сорбції **Co** визначена для Na-модифікованих сорбентів: бентонітів ПБА-20 та Rokla, лужно-модифікованого цеоліту. У випадку **Mn** – при сорбції бентонітами ПБА-20 та Rokla.

Загалом можна зробити висновок, що для Na-модифікованих сорбентів (бентонітів ПБА-20, Rokla та лужно-модифікованого цеоліту) характерний високий ступінь сорбції з найбільшим вмістом міцних форм фіксації Co та Mn – кислоторозчинної та залишкової, а також високим вмістом іонообмінної форми. Для природних (Са-форма) бентонітів Black Hill та Черкаського родовища характерний порівняно з Na-модифікованими значно нижчий ступінь сорбції з переважанням іонообмінної форми сорбції Co та Mn. Для інших досліджуваних сорбентів (бентоніт Горбківського родовища, палигорскіт, природний та кисло-модифікований цеоліт) характерні найнижчі ступені сорбції Co та Mn з високим вмістом водорозчинної та іонообмінної форм сорбції, низьким вмістом або відсутністю (для Mn) кислоторозчинної та залишкової форм.

Висновки

1. Сорбційна рівновага Co та Mn при поглинанні з модельного розчину РРВ всіма дослідженими зразками сорбентів встановлюється протягом однієї - семи діб.
2. Встановлено, що найбільш ефективними сорбентами щодо Co та Mn є промислові модифіковані бентоніти ПБА-20, Rokla та лужно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища (максимальний ступінь сорбції Co та Mn > 99%).
3. Промислова модифікація бентонітів натрієм та лабораторна модифікація лугом (NaOH) цеоліту значно підвищує ступінь сорбції Co та Mn в порівнянні з їх природними Са-формами.
4. Ступінь десорбції дистильованою водою Co та Mn, сорбованих на досліджуваних природних та модифікованих сорбентах, є незначним і не перевищує декількох відсотків.
5. Максимальна частка іонообмінно сорбованого Co визначена для лужно-модифікованого цеоліту (65%), Na-модифікованих бентонітів Rokla (60%) та ПБА-20 (45%). Максимальна частка іонообмінної форми сорбції Mn - встановлена для лужно-модифікованого цеоліту (45,5%), бентонітів Rokla (16%) та Black Hill (15%).
6. Найбільша частка кислоторозчинної форми сорбції Co визначено при сорбції на бентоніті ПБА-20 та лужно-модифікованому цеоліті (35 та 40% відповідно), а найбільша частка кислоторозчинної форми сорбції Mn складає близько 30% при сорбції на лужно-модифікованому цеоліті.
7. Встановлено, що найбільш міцна фіксація Co та Mn відбувається при сорбції на промислово модифікованих бентонітах ПБА-20, Rokla та лужно-модифікованому цеоліті Сокирницького родовища.
8. Визначено залишкову форму Co, найбільша частка якої характерна для Na-модифікованих сорбентів: бентонітів ПБА-20 та Rokla, лужно-модифікованого цеоліту; Mn – для бентонітів ПБА-20 та Rokla.

Таким чином, за всіма дослідженими параметрами (ступінь сорбції, швидкість встановлення сорбційної рівноваги, переважання міцно фіксованих форм сорбції Co/Mn – кислоторозчинної та залишкової) серед представлених сорбентів найбільш ефективними як щодо Co, так і Mn є Na-модифіковані сорбенти – бентоніти ПБА-20, Rokla та лужно-модифікований цеоліт.

ЛІТЕРАТУРА

1. Разработка национальной стратегии и концепции по обращению с радиоактивными отходами в Украине, включая стратегию обращения с радиоактивными отходами НАЭК «Энергоатом»: проект ТАСИС U4.03/04 // под общей редакцией В.М. Шестопалова. – К.: Вид-во «Промінь», 2008. – Т. –1.– 500 с. Т. –2.– 320 с.

2. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.
3. 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.
4. Методы определения микроэлементов в природных объектах. – М.: МГУ, 1968. – 400 с.
5. Мала гірнича енциклопедія, Т.1 / За редакцією В.С.Білецького. — Донецьк: Донбас, 2004. — 640 с.
6. Беррі Л.Г. Мінералогія / Л.Г. Беррі, Б.Г. Мейсон, Р.В. Дітріх, - М.: МИР, - 1987, - 603 с.
7. Кірсанов Н.В. Генетичні типи і закономірності поширення родовищ бентонітів в СРСР / Н.В. Кірсанов, М.А. Раті, А.А. Сабітов та ін - М.: Недра, 1981, - 214 с.
8. В.Г. Шлыков Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. М.,: ГЕОС, 2006. – 176 с.
9. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
10. Smith J.V. Definition of a zeolite // Zeolites. – 1984. – Vol. 4, Issue 4. – P. 309-310.

REFERENCES

1. Razrabotka nacional'noj strategii i koncepcii po obrashheniju s radioaktivnymi othodami v Ukraine, vključaja strategiju obrashhenija s radioaktivnymi othodami NAJeK «Jenergoatom» [Development of national strategy and conception of management with radioactive wastes in Ukraine, including strategy of management with radioactive wastes of NAEC “EnergyAtom”]: project TACIS U4.03/04 // pod obshhej redakciej V.M. Shestopalova. – Kyiv: Vyd-vo «Promin», 2008. – T. –1. – 500 c. T. –2. – 320 c. [in Russian]
2. A. Nikiforov, V. Kulichenko, M. Zhiharev Obezvrezhivanie zhidkih radioaktivnyh othodov. [Decontamination of liquid radioactive wastes] – М.: Jenergoatomizdat, 1985. – 184 p. [in Russian]
3. L. Kononenko, I. Koljabina, V. Manichev, T. Koromyslichenko Kinetika sorbcii cezija-137 i stroncija-90 glinami. [Kinetics of cesium-137 and strontium-90 sorption by clays] // Mineralohichniy zhurnal – 2010. – 32. – №3. – Pp. 89-95. [in Russian]
4. Metody opredelenija mikroelementov v prirodnyh ob'ektah. [Methods of microelements determination in nature objects] – М.: MGU, 1968. – 400 c. [in Russian]
5. Mala hirnycha entsyklopediia. [Short mountain encyclopedia], T.1 / Za redaktsiieiu V.S.Biletskoho. — Donetsk: Donbas, 2004. — 640 p. [in Ukrainian]
6. L. Berri Mineralohiia. [Mineralogy] / L.H. Berri, B.H. Meison, R.V. Ditrikh, - М.: MYR, - 1987, - 603 p. [in Ukrainian]
7. N. Kirsanov Henetychni typy i zakonornosti poshyrennia rodovyshch bentonitiv v SRSR. [Genetic types and features of bentonites deposits dissemination in USSR] / N.V. Kirsanov, M.A. Rati, A.A. Sabitov ta in - М.: Nedra, 1981, - 214 p. [in Ukrainian]
8. V. Shlykov Rentgenovskij analiz mineral'nogo sostava dispersnyh gruntov. [Roentgen analyze of mineralogical composition of soils] М.,: GEOS, 2006. – 176 s. [in Russian]
9. D. Brek Ceolitovye molekulyarnye sita. [Zeolites molecular sieves] – М.: Mir, 1976. – 781 p. [in Russian]
10. J. Smith Definition of a zeolite // Zeolites. – 1984. – Vol. 4, Issue 4. – P. 309-310. [in English]

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ КОБАЛЬТА-60 И МАРГАНЦА-54 ПРИРОДНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Ярошенко К. К., Бортник Е. В., Кузенко С. В., Колябина И. Л., Бондаренко Г. Н.

Ярошенко К. К. м.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», hetzer@i.ua

Бортник Е. В. студ., Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

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

Колябина И. Л. к.г.н., вед. н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», kolira_igns@i.ua

Бондаренко Г. Н. д.г.-м.н., проф., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», bogernik@mail.ru

В статье приведены результаты исследования кинетики сорбции ^{60}Co и ^{54}Mn на естественных и модифицированных сорбентах: 1) бентонитах – Черкасского месторождения; Na-модифицированном Черкасского месторождения (ПБА-20); Горбского месторождения; Black Hill (Са-форма); Rokla (Na-форма); 2) цеолитах – естественном,

щелочно- и кислотно-модифицированном Сокирницького месторождения; 3) палыгорските. Установлено, что среди исследуемых образцов сорбентов наиболее эффективными сорбентами относительно Со и Мн оказались Na-модифицированные бентониты ПБА-20, Rokla и щелочно-модифицированный цеолит, то есть модификация природных сорбентов натрием в разы повышает степень сорбции Со и Мн. Доля водорастворимой формы сорбции Со и Мн на исследуемых природных и модифицированных сорбентах незначительна и не превышает 6%. Наибольшее содержание ионообменной формы Со имеют бентониты ПБА-20 (45%), Rokla (60%) и щелочно-модифицированный цеолит (65%), а Мн - щелочно-модифицированный цеолит (45,5%). Наибольшая доля кислоторастворимой формы сорбции Со определена при сорбции на бентоните ПБА-20 и щелочно-модифицированном цеолите и составляет 35 и 40% соответственно, а наибольшая доля кислоторозчинной формы сорбции Мн составляет около 30% при сорбции на щелочно-модифицированном цеолите. Наиболее крепкая (преобладание доли кислоторастворимой и остаточной форм) фиксация Со и Мн происходит при сорбции на промышленно модифицированных бентонитах ПБА-20, Rokla и щелочно-модифицированном в лабораторных условиях цеолите.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, сорбция, кобальт-60, марганец-54, бентонит, цеолит, палыгорскит.

FEATURES OF COBALT-60 AND MANGANESE-54 SORPTION KINETICS ON NATURAL AND MODIFIED SORBENTS FROM MULTICOMPONENT SOLUTIONS

K. Yaroshenko, E. Bortnik, S. Kuzenko, I. Koliabina, G. Bondarenko

K. Yaroshenko Junior Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», hetzer@i.ua

E. Bortnik. Student, National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"

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

I. Koliabina Ph. D. (Geol.), Principal Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of of NAS of Ukraine», kolira_igns@i.ua

G. Bondarenko D. Sc. (Geol.-Min.), Professor, SI «Institute of Environmental Geochemistry of of NAS of Ukraine», bogernik@mail.ru

The results of investigation of ^{60}Co and ^{54}Mn sorption kinetics on nature and modified sorbents are given in the paper. The sorbents used in this work were: bentonites from Cherkassy deposit (natural and Na-modified (PBA-20)); Horbkivske deposit; Black Hill (Ca-form); Rokla (Na-form); zeolites from Sokirnitske deposit (natural, alkali- and acid-modified); palygorskite. It was founded out that industrial-modified by sodium bentonites PBA-20, Rokla and alkali-modified zeolite were the most effective among all investigated sorbents. It means that modification of natural sorbents by sodium leads to rise in sorption manyfold. The percent of water-soluble form of Co and Mn sorption on investigated natural and modified sorbents was insignificant and did not exceed 6%. Maximum of Co ion-exchange form was for bentonites PBA-20 (45%), Rokla (60%), alkali-modified zeolite (65%), and Mn - for alkali-modified zeolite (45.5%). Maximum of Co acid-soluble sorption form was determined for sorption on bentonite PBA-20 and alkali-modified zeolite (35 and 40% accordingly). Maximum of acid-soluble sorption form of Mn was near 30% for sorption on alkali-modified zeolite. The strongest (domination of acid-soluble and residual form) fixation of Co and Mn was in case of sorption on industrial-modified bentonites by sodium PBA-20, Rokla and alkali-modified under laboratory conditions zeolite.

Keywords: liquid radioactive wastes, sorption, cobalt-60, manganese-54, bentonite, zeolite, palygorskite.

УДК: 621.039.7.001.2

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОНВЕРСІЇ ХЛАДОНУ CBrClF_2 НА ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ РЕЧОВИНИ**Кукуєва В. В.** канд. хім. наук, доцент, докторант ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», v_kukueva@mail.ru

В роботі розглянута проблема утилізації екологічно небезпечних хімічних речовин, які в минулому використовувалися як ефективні вогнегасні засоби. Актуальність питання пов'язана з великою кількістю хладонів та інших небезпечних хімічних речовин, що вже вийшли із ужитку, або навіть заборонені до використання, але у великій кількості зберігаються на складах і потребують утилізації. Дослідний шлях пошуку методів ефективного знешкодження шкідливих для екології речовин небезпечний і економічно недоцільний. В роботі показана можливість використання квантово-хімічних методів для теоретичного дослідження ймовірних шляхів хімічного перетворення хладону CBrClF_2 на корисну для промисловості речовину дифлуоретен $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, яка проявляє вогнегасні властивості, але не відноситься до озоноруйнівних сполук. Показано, що конверсія CBrClF_2 з додаванням метану більш енергетично вигідна, ніж з додаванням водню і ймовірніша, ніж пряме термічне розкладання.

Ключові слова: екологічно небезпечні речовини, хладони, інгібітори горіння, квантово-хімічний розрахунок.

Вступ

Питання, пов'язані зі зберіганням і знищенням непридатних до використання або заборонених до застосування засобів захисту рослин, токсичних промислових відходів, хімічної зброї та інших не вирішуються, на жаль, десятиліттями. Накопичення сильнодіючих отруйних речовин загрожують населенню та навколишньому середовищу. Небезпеку посилює той факт, що більшість отрутохімікатів знаходиться в занедбаних складських приміщеннях, а інколи просто під відкритим небом, на звалищах тощо. При цьому серед отрутохімікатів є такі небезпечні для життя високотоксичні речовини, як хлорорганічні, фосфорорганічні та інші. Значна частина галогеновмісних органічних речовин знаходиться в контакті з повітрям або на звалищах (полігонах відходів), або на відкритих складах (часто без стандартизованої тари). Кількість складів, на яких розміщені непридатні небезпечні речовини, складає близько 5 тис., з них паспортизовано лише 2 тис. За даними Мінприроди України 46% приміщень знаходяться у незадовільному стані, а 52% хімікатів зберігаються у пошкодженій тарі. Значна частка цих хімікатів припадає на галогеновмісні органічні речовини: наприклад, ДДТ (1,1,1-трихлоро-2,2-ди(4-хлорофенілетан), запаси якого в Україні становлять 1769 т, або ГХБ (гексахлорбензол), який накопичений у кількостях, не менше ніж 11 тис. т. [1].

Таке положення в будь який момент може стати причиною надзвичайних ситуацій – отруєння людей, тварин, забруднення продуктів харчування, водного басейну, ґрунтів. Тільки в Черкаській області на зберіганні знаходиться близько 500 т. отрутохімікатів (с. Єрки), які мають статус невиявлених речовин. Надзвичайно багато отруйних речовин, які колись мали сільськогосподарське призначення (пестициди, гербіциди, тощо) зберігається на території колишніх колгоспів і радгоспів. Крім того, на території України існує значна кількість об'єктів військової діяльності, могильників радіоактивних і токсичних відходів, складів ракетних палив, складів з хімічною зброєю. Всі ці небезпечні хімічні речовини

необхідно якомога швидше знешкодити або утилізувати. До речовин, які накопичені у великих кількостях внаслідок широкого застосування в минулому в якості високоефективних вогнегасних засобів і потребують утилізації, належать також озоноруйнівні хладони – хлоро- і бромовмісні органічні речовини, які проявляють високу вогнегасну ефективність, але в той же час наносять глобальну шкоду навколишньому середовищу.

За останні три десятиліття, проблема виснаження озонового шару антропогенними джерелами хлору та броду привернула значну увагу світової науки. Хлорфлуоровуглеводні (ХФВ), бромфлуоровуглеводні і бромхлорфлуорвуглеводні (хладони) були визначені в якості основних речовин, які призводять до руйнування озонового шару. В рамках Монреальського протоколу, виробництво деяких галогеновмісних вогнегасних речовин було припинено в промислово розвинених країнах в 1994 році, виробництво хлорфлуорвуглеводнів було заборонено у 1996 році [2]. Згодом для заміни ХФВ та інших озоноруйнівних хімічних речовин були запропоновані, розроблені і знаходяться в широкому використанні у багатьох промислових, споживчих, та військових програмах безпечні та ефективні альтернативні речовини. В результаті цього, значні обсяги вироблених раніше хімічних речовин, що руйнують озоновий шар (зокрема хладону 1211, який використовувався для придушення вогню), виявились непридатними до застосування. Більшість методів ефективного знищення запасів хімічних речовин, що руйнують озоновий шар, як правило, вимагає надзвичайно високих температур [3]. Перетворення ХФВ і хладонів шляхом термічного гідрогалогенування (ТДГ) у корисні чи екологічно безпечні продукти у відносно м'яких умовах [4-8], як метод обробки привернув значну увагу дослідників.

В статті представлено результати детального квантово-хімічного дослідження реакції газозфазного перетворення хладону CBrClF_2 з метою з'ясування механізму і енергетики ймовірних хімічних реакцій під час конверсії у корисні речовини [9]. Проведено порівняння між реагентами H_2 і CH_4 для використання їх в якості донорів водню для максимального виходу $\text{CF}_2=\text{CH}_2$.

Об'єкти і методи досліджень

Термічне гідрогалогенування (ТДГ) є методом перетворення, де хладони і ХФВ реагують з воднем або молекулами, які є донорами водню при високій температурі, з утворенням суміші таких продуктів як флуорвуглеводень (ФВВ), вуглеводень, перфлуорвуглеводень та інші газоподібні речовини. В роботі [9] досліджено ТДГ хладонів 1301 (CF_3Br) з додаванням H_2 і CH_4 у температурному діапазоні 773 - 1073 K [10]. Було встановлено, що додавання H_2 або CH_4 в потік реагенту істотно збільшує рівень конверсії CF_3Br порівняно з термічним розкладанням CF_3Br . Незалежно від того, чи реакція здійснюється з реагентами H_2 або CH_4 в якості донору водню, основним продуктом є флуорвуглеводень CF_3H в обох випадках. Важливість цього висновку полягає в тому, що був розроблений процес, в якому CF_3H перетворюються на CF_3I (також відомий як хладон 13001) [7]. CF_3I є хімічно активним засобом пожежогасіння, який може бути використаний в якості заміни для хладону 1301. Для результатів даної роботи важливим є те, що один із другорядних продуктів конверсії досліджуваної речовини CBrClF_2 , як буде показано нижче, є CF_3H – сполуки-прекурсора для виробництва CF_3I .

Елементарні стадії, що лежать в основі конверсії CBrClF_2 , були досліджені за допомогою квантово-хімічних розрахунків *ab initio* методом з використанням базисного набору 6-31G*. Геометрія і коливальні частоти були отримані квадратичним методом конфігураційної взаємодії, і енергії розраховані за допомогою QCISD (T) / 6-31G* (3df, 2p). Основні електрони були представлені з релятивістських ефективних потенціалів. Термохімічні дані, одержані за допомогою квантово-хімічних розрахунків добре узгоджуються з експериментальними результатами [6].

Результати та їх обговорення

У той час як для перетворення CF_3Br в корисні продукти розроблено різноманітні процеси, що базуються на високотемпературному відновленні у середовищі води, водню, карбон оксидів та інших компонентів, що утворюються під час одержання “водяного газу” [1], цього не можна сказати про хладон 1211, CBrClF_2 . Наявність Cl і Br в структурі молекули цього хладону значно ускладнює процес гідрогалогенування, і як наслідок, виробництво інших речовин. [9]. Детальними дослідженнями процесів гідрогалогенування CBrClF_2 показано, що початковими продуктами газофазних реакцій CBrClF_2 з CH_4 при відносно низьких температурах (від 773 до 1173 K) є CHClF_2 і CH_3Br , а при більш високих температурах (> 1073 K) – $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ [10].

Метилування радикалів CClF_2^\cdot , що утворюються з CBrClF_2 , вважається найбільш вірогідним шляхом для утворення $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$ [10]. Хоча попередні дослідження продемонстрували можливість виробництва $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ (потенційний ГФВ), подальше вивчення механізму реакцій, які відбуваються під час конверсії необхідно для оптимізації виробництва $\text{CF}_2=\text{CH}_2$. Детальне дослідження механізмів реакцій можливе лише при застосуванні квантово-хімічних розрахунків, які дозволяють проаналізувати термодинамічні параметри перетворення, міцність хімічних зв'язків та багато інших характеристик, що допомагає передбачити ймовірний реакційний шлях на рівні міжмолекулярної та міжатомної взаємодії.

Під час конверсії хладону CBrClF_2 в метановому полум'ї відбувається приблизно 435 елементарних реакцій. Розкриття механізму конверсії досліджуваного хладону вимагає розгляду кінетичних параметрів кожної реакційної стадії. Цю можливість надають нам квантово-хімічні методи розрахунків, які дозволяють проаналізувати хімічну взаємодію на рівні перерозподілу електронної густини. Як відомо, енергія хімічних зв'язків є однією з найбільш важливих характеристик будь-якої молекули, що визначає її поведінку в реакціях і термічну стійкість речовини, це одна з головних фізико-хімічних величин, необхідних для розв'язання багатьох задач теоретичної і прикладної хімії. Утворення CHClF_2 і CH_3Br як двох головних продуктів при низькій температурі можна пояснити радикальними ланцюговими процесами, які зводяться до наступних стадій [11].

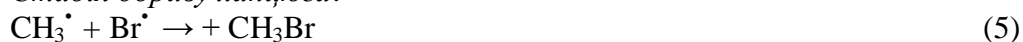
Стадії ініціації:



Стадії поширення:



Стадія обриву ланцюга:



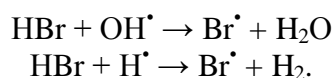
Для з'ясування послідовності запропонованих експериментаторами стадій ланцюгового процесу, а також імовірності утворення відповідних продуктів реакцій були розраховані енергії реакцій, які відбуваються при конверсії хладону в присутності двох донорів гідрогену CH_4 і H_2 . Результати розрахунків наведені в таблиці 1.

Як видно із результатів розрахунків (табл. 1) найменша енергія характерна для стадій, де молекули взаємодіють з радикалом CF_2^\cdot , що видається природнім, зважаючи на підвищену активність останнього. Цей радикал взаємодіє навіть з HF, міцність зв'язку в молекулі якого добре відома [12]. Стадія 5 (табл. 1) характеризується досить низькою енергією, при цьому завдяки їй не тільки зменшується концентрація високотоксичного флуороводню, але і утворюється трифлуорометан CF_3H . Як уже відзначалось вище, трифлуорометан є прекурсором для виробництва ефективного інгібітора горіння CF_3I , який не зважаючи на його сенсibilізуючу дію на серцеву діяльність [7] дозволений до використання Монреальським протоколом [2] і вважається перспективною альтернативою для заборонених хладонів [9].

Таблиця 1. Квантово-хімічний розрахунок ab initio 6-31 G* енергії активації елементарних стадій реакцій, які відбуваються при конверсії молекули CBrClF₂ в присутності H₂ і CH₄

№ п.п.	Елементарні стадії процесу конверсії	Енергія перетворення , Е, ккал/моль
1	$\text{CBrClF}_2 + 2\text{H}^\bullet \rightarrow \text{CHClF}_2 + \text{HBr}$	32.8
2	$\text{CClF}_2^\bullet + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CHClF}_2 + \text{CH}_3^\bullet$	57.2
3	$\text{CBrClF}_2 + \text{CH}_3^\bullet \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{CClF}_2^\bullet$	11.7
4	$\text{CF}_2^\bullet + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{F} + \text{HF}$	7.4
5	$\text{CF}_2^\bullet + \text{HF} \rightarrow \text{CF}_3\text{H}$	18.76
6	$\text{CHClF}_2 \rightarrow \text{CF}_2^\bullet + \text{HCl}$	8.42
7	$\text{CBrClF}_2 \rightarrow \text{CHClF}_2 + \text{CH}_3\text{Br}$	46.4
8	$\text{CBrClF}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CF}_2=\text{CH}_2 + \text{HBr} + \text{HCl}$	33.43

Конверсія CBrClF₂ в присутності метану також підвищує ймовірність утворення такого продукту конверсії, як CF₂=CH₂ (стадія 8, табл. 1), що і знаходить підтвердження в експериментальній роботі [10]. Утворення головних продуктів конверсії CHClF₂ і CH₃Br, як було показано в [11] згідно результатів наших розрахунків також імовірно, враховуючи енергію реакції, цілком досягнути у м'яких умовах. Утворення CF₂=CH₂ вимагає вищої енергії, що також знайшло підтвердження в експериментальних роботах, в яких повідомлялось про високотемпературний режим цього шляху конверсії [14]. Але наші розрахунки показують незначну різницю для обох шляхів конверсії. Характерно, що молекула CH₃Br утворюється у двох елементарних стадіях, що збігається з висновками експериментаторів про значний вихід цього продукту конверсії. Що стосується іншого продукту конверсії CHClF₂, то в присутності водню в якості донора атомів гідрогену хімічне перетворення енергетично вигідніше (стадія 1, табл.1). Несподіваним результатом наших розрахунків виявилось також те, що бромохлорфлуорометан втричі енергетично вигідніше перетворюється на другій стадії в присутності метильного радикалу CH₃[•], який вочевидь утворюється при застосуванні CH₄ в якості донора водню, ніж безпосередньо H₂ (стадія 3 в табл. 1). Крім того, при взаємодії з воднем одним із продуктів утворюється HBr, який бере участь в інгібувальному циклі при застосуванні бромовмісних вогнегасних речовин для припинення вогню. Адже відомо [15], що при застосуванні хладонів, які містять у своєму складі бром, серед інших відбуваються наступні реакції:



Незважаючи на те, що інгібування полум'я не є предметом розгляду даної статті, одержаний результат, щодо утворення бромоводню підтверджує інгібувальні властивості хладону, конверсія якого досліджується. Є підстави вважати, що паралельно відбуватиметься автогальмування всього процесу. Наведені результати також в черговий раз підтверджують ефективність цього хладону в інгібуванні як водневого, так і вуглеводневого полум'я. Наші розрахунки дають підстави прогнозувати більшу ефективність досліджуваного хладону по

відношенню до вуглеводневого полум'я, а також рекомендувати проводити утилізацію хладону CBrClF_2 , використовуючи в якості донора водню метан, що збігається з експериментальними даними [10].

При відносно низьких температурах (нижче 973 K), CHClF_2 і CH_3Br є основними продуктами реакції. Утворення CHClF_2 і CH_3Br можна пояснити наступним механізмом циклу (рис. 1) зі стадіями ініціації у вигляді гомолітичної дисоціації CBrClF_2 на CClF_2^\bullet і Br^\bullet радикали:

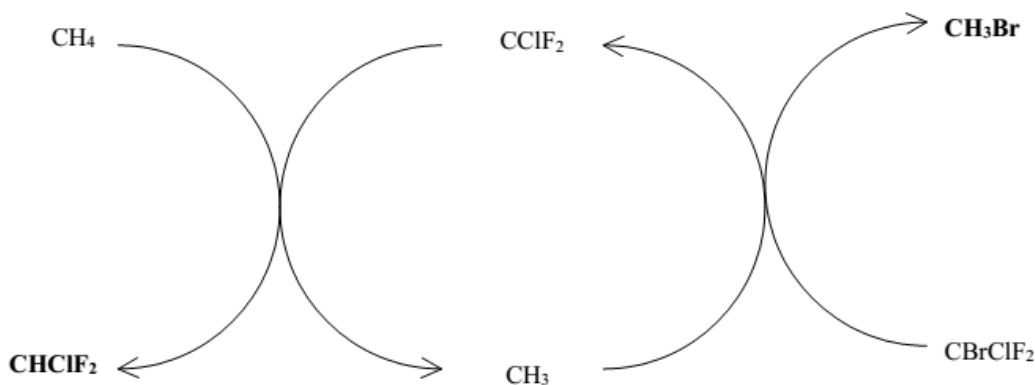
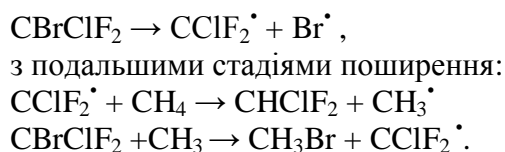


Рис. 1. Реакційний шлях газозфазної конверсії хладону 1211 CBrClF_2 у присутності метану у м'яких умовах (< 923 K).

Додатково до основних продуктів утворюються також різноманітні побічні речовини. Важливими додатковими продуктами конверсії при низьких температурах є CCl_2F_2 і CBr_2F_2 , які можуть бути утворені шляхом дисмутації CBrClF_2 [10]:



До інших побічних продуктів конверсії при підвищених температурах відносяться такі речовини, як CHF_3 , C_2F_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_5$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}$, C_2HClF_2 . Знайшло пояснення в роботі також припущення [10], що дифлуорокарбен CF_2^\bullet утворений шляхом дисоціації $\text{CHClF}_2 \rightarrow \text{CF}_2^\bullet + \text{HCl}$ (реакція 6 в табл.1), може бути вихідною сполукою для одержання багатьох інших побічних корисних продуктів. Наприклад, у відповідності до експериментальних даних [10] C_2F_4 може бути одержаний сполученням двох таких радикалів, тоді як $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$ утворюється реакцією CF_2^\bullet з CH_4 (реакція 4 в табл. 1). При збільшенні температури, вихід CHClF_2 і CH_3Br зменшується, тоді як утворення $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ зростає. За результатами проведених квантово-хімічних розрахунків менша енергія відповідає м'яким умовам конверсії (реакції 3, 4, 6 в табл. 1), для утворення кінцевого продукту конверсії $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ необхідно затратити більше енергії (реакція 7 в табл. 1), і в умовах експерименту ця реакція відбувається при підвищеній температурі. Отже, проведене квантово-хімічне дослідження добре пояснює результати експерименту і поглиблює розуміння складного багатостадійного процесу конверсії на рівні елементарних стадій.

Висновки

Проведено квантово-хімічне дослідження шляхів хімічних перетворень, які відбуваються під час конверсії хладону 1211 CBrClF_2 методом термічної гідродегалогенізації (ТДГ). Головними продуктами конверсії за результатами розрахунків виявилися CHClF_2 і CH_3Br , що пояснюється меншою енергією реакції, ніж для інших випадків, продукти яких

визнані другорядними. Що стосується шляху конверсії з утворенням CHClF_2 , CH_3Br та $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ в якості кінцевого продукту, зроблено висновок про його високу ймовірність. Але цей шлях вимагає більших енерговитрат під час конверсії. В якості донора атомів гідрогену метан CH_4 виявився більш результативним ніж водень H_2 . Результати квантово-хімічного дослідження добре узгоджуються з експериментальними роботами [10-15].

ЛІТЕРАТУРА

1. Міністерство екології та природних ресурсів України: Доповідь “Непридатні пестициди і проблеми їх знешкодження”. – 2009. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.menr.gov.ua/content/article/4167>.
2. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, with later amendments, <http://www.ciesin.org/TG/PI/POLICY/montpro.html>.
3. W. Grosshangle, R. Gann, W. Pitts (eds.), Evaluation of Alternative inFlight Fire Suppressants for Full-Scale Testing in Simulated Aircraft Engine Nacelles and Dry Bays, NIST SP 861, April 1994, U.S. Department of Commerce, Washington, DC.
4. R. Gann (ed), Fire Suppression System Performance of Alternative Agents in Aircraft Engine and Dry Bay Laboratory Simulations, Volumes. I and II, NIST SP 890, U.S. Department of Commerce, Washington, DC, November 1995.
5. J. Yang, T. Cleary, T. Vázquez et. al. “Optimization of system discharge,” in Chapter 8, Fire Suppression System Performance of Alternative Agents in Aircraft Engine and Dry Bay Laboratory Simulations, Vol. I, Gann, R.G. (ed.), NIST SP 890, U.S. Department of Commerce, Washington, DC, November 1995.
6. Kennedy, E.M.Yu, H Kennedy, J. Mackie, B. Dlugogorski // Experimental and Computational Studies of Reaction of Halon 1211 (CBrClF_2) – 14th Proceedings, HOTWC. – 2005. – Albuquerque. – P.1-9
7. Caimao Luo, Bogdan Z. Dlugogorski and Eric M. Kennedy, Effect of hydrofluorocarbons and perfluorocarbons on suppression efficiency of CF_3I // 14th Proceedings, HOTWC. – 2005. – Albuquerque. – P.15-20
8. Marshall P., A computational study of the thermochemistry of bromine- and iodine-containing methanes and methyl radicals / P. Marshall, G.N.Srinivas, M. Schwartz M.// J Phys Chem A. 2005 Jul 21;109(28):6371-9.
9. Wuebbles D. J. Evaluation of Ozone Depletion Potentials for Chloro-bromomethane (CH_2ClBr) and 1-Bromo-propane ($\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CH}_3$)/ D.J.Wuebbles, A.K.Jain, K.O.Patten and P. S.Connell // Atmospheric Environment. – 1998. – Vol. 32, No. 2. – P. 107–113.
10. Uddin M.A., Process for conversion of surplus halons, CFCs and contaminated HFCs into fluoroelastomer precursors / M.A. Uddin, E.M;Yu,H. Kennedy, E.M;Yu,H.Dlugogorski, HOTWC 14th Proceedings. – 2004, Albuquerque, NM. – P.1-10
11. Lee E.P.F. DFT and ab initio calculations on reaction between fluorine atoms and the fire suppressant, 2-H heptafluoropropane / E.P.F. Lee, J.M.Dyke, W.K.Chow, F.T. Chau, D.K.W.Mok //Chemical Physics Letters. – 2006. – V. 417. – P. 25.
12. Riches J. A screening tool for halon alternatives based on the flame ionization detector / J.Riches, L.Knutsen, E.Morrey // Fire Safety Journal. – 2002. – V. 37. – P. 287–301.
13. Babushok V., Modelling of hydrogen fluoride formation from flame suppressants during combustion / V.Babushok, D.R.Burgess, W.Tsang // Halon Options Technical Working Conference: 9–11 May, 1995: abstr. – Albuquerque, NM. – PP. 239–249.
14. Azatyan V.V., Shebeko Yu.N., Shebeko A.Yu., Navzenya V.Yu., Tomilin A.V. An influence of oxygene content in an oxidizing atmosphere on inhibitive action of fluorinated agents on hydrogen flame // Journal of loss prevention in the Process Industries . – 2007. –20. – PP. 494–500.
15. Westbrook, C. K. Inhibition of Hydrocarbon Oxidation in Laminar Flames and Detonations by Halogenated Compounds / Proc. Combust. Inst. – 1982. – V. 19. – P. 127.

REFERENCES

1. Ministerstvo ekologii ta pryrodnykh resursiv Ukrainy: Dopovid’ “neprydatni pestycidy i problemy ich zneshkodzennja”. – 2009. – [Electronnyj resurs]. – Rezym dostupu: <http://www.menr.gov.ua/content/article/4167>. The Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine Report [Unsuitable pesticides and their disposal problems] - 2009. - [electronic resource]. - Access mode: <http://www.menr.gov.ua/content/article/4167>.)

2. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, with later amendments, <http://www.ciesin.org/TG/PI/POLICY/montpro.html>.
3. W. Grosshandler, R. Gann, W. Pitts (eds.), Evaluation of Alternative inFlight Fire Suppressants for Full-Scale Testing in Simulated Aircraft Engine Nacelles and Dry Bays, NIST SP 861, April 1994, U.S. Department of Commerce, Washington, DC.
4. R. Gann (ed.), Fire Suppression System Performance of Alternative Agents in Aircraft Engine and Dry Bay Laboratory Simulations, Volumes. I and II, NIST SP 890, U.S. Department of Commerce, Washington, DC, November 1995.
5. J. Yang, T. Cleary, T. Vázquez, et. al. "Optimization of system discharge," in Chapter 8, Fire Suppression System Performance of Alternative Agents in Aircraft Engine and Dry Bay Laboratory Simulations, Vol. I, Gann, R.G. (ed.), NIST SP 890, U.S. Department of Commerce, Washington, DC, November 1995.
6. E. Kennedy, H. Kennedy, J. Mackie, B. Dlugogorski // Experimental and Computational Studies of Reaction of Halon 1211 (CBrClF₂) – 14th Proceedings, HOTWC. – 2005. – Albuquerque. – P.1-9
7. Caimao Luo, Bogdan Z. Dlugogorski and Eric M. Kennedy, Effect of hydrofluorocarbons and perfluorocarbons on suppression efficiency of CF₃I // 14th Proceedings, HOTWC. – 2005. – Albuquerque. – P.15-20
8. P. Marshall A computational study of the thermochemistry of bromine- and iodine-containing methanes and methyl radicals / P. Marshall, G.N.Srinivas, M. Schwartz M.// J Phys Chem A. 2005 Jul 21;109(28):6371-9.
9. D. Wuebbles Evaluation of Ozone Depletion Potentials for Chloro-bromomethane (CH₂ClBr) and 1-Bromo-propane (CH₂BrCH₂CH₃)/ D.J.Wuebbles, A.K.Jain, K.O.Patten and P. S.Connell // Atmospheric Environment. – 1998. – Vol. 32, No. 2. – P. 107–113.
10. M. Uddin Process for conversion of surplus halons, CFCs and contaminated HFCs into fluoroelastomer precursors / M.A. Uddin, E.M;Yu,H. Kennedy, E.M;Yu,H.Dlugogorski, HOTWC 14th Proceedings. – 2004, Albuquerque, NM. – P.1-10
11. E. Lee DFT and ab initio calculations on reaction between fluorine atoms and the fire suppressant, 2-H heptafluoropropane / E.P.F. Lee, J.M.Dyke, W.K.Chow, F.T. Chau, D.K.W.Mok // Chemical Physics Letters. – 2006. – V. 417. – P. 25.
12. J. Riches A screening tool for halon alternatives based on the flame ionization detector / J.Riches, L.Knutsen, E.Morrey // Fire Safety Journal. – 2002. – V. 37. – P. 287–301.
13. Babushok V., Modelling of hydrogen fluoride formation from flame suppressants during combustion / V.Babushok, D.R.Burgess, W.Tsang // Halon Options Technical Working Conference: 9–11 May, 1995.: abstr. – Albuquerque, NM. – PP. 239–249.
14. V. Azatyan, Yu. Shebeko, A. Shebeko, V. Yavzenya, A. Tomilin An influence of oxygene content in an oxidizing atmosphere on inhibitive action of fluorinated agents on hydrogen flame // Journal of loss prevention in the Process Industries . – 2007. –20. – PP. 494–500.
15. C. Westbrook Inhibition of Hydrocarbon Oxidation in Laminar Flames and Detonations by Halogenated Compounds / Proc. Combust. Inst. – 1982. – V. 19. – P. 127.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ ХЛАДОНА CBrClF₂ НА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Кукуева В. В. канд. хим. наук, докторант ДУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», y_kukueva@mail.ru

В работе рассмотрена проблема утилизации экологически опасных химических веществ, которые в прошлом использовались как эффективные огнетушащие средства. Актуальность вопроса связана с тем, что огромное количество гербицидов, пестицидов, хладонов и других опасных химических веществ, которые уже вышли из употребления, или даже запрещены к использованию, хранятся на складах и требуют утилизации. Опытный путь поиска методов эффективного обезвреживания

© Кукуєва В.В. ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОНВЕРСІЇ ХЛАДОНУ CBrClF₂ НА ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ РЕЧОВИНИ

ядовитых веществ опасен и экономически нецелесообразен. В работе показана возможность использования квантово-химических методов для теоретического исследования возможных путей химического превращения хладона CBrClF_2 на полезное для промышленности вещество дифлуоретан $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$, которое проявляет огнетушащие свойства, но не относится к озоноразрушающим соединениям. Показано, что конверсия CBrClF_2 с добавлением метана энергетически более выгодна, чем с добавлением водорода и вероятнее, чем прямое термическое разложение. Среди побочных продуктов конверсии в результате проведенных квантово-химических расчетов выявлены такие частицы как CF_2 , принимающие участие во многих элементарных стадиях с минимальной энергией, а также трифлуорометан CF_3H , который сам проявляет ингибирующие свойства по отношению к пламени и во многих работах предлагается в качестве альтернативного огнетушащего вещества. Кроме того, служит прекурсором для получения другого, более эффективного ингибитора горения CF_3I , который наилучшим образом может заменить запрещенный хладон CF_3Br , поскольку проявляет аналогичные физические свойства.

Ключевые слова: экологически опасные вещества, хладоны, ингибиторы горения, квантово-химический расчет.

THEORETICAL STUDY OF CONVERSION OF HALON CBrClF_2 INTO ENVIRONMENTAL FRIENDLY SUBSTANCES

V. Kukueva Ph. D., Postdoctoral Reseacher SI «Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine», v_kukueva@mail.ru

The paper considers the problem of disposal of environmentally hazardous chemicals that were used in the past as effective extinguishing agents. The urgency of the issue is related to the large number of herbicides, pesticides, Freon and other hazardous chemicals, which are already out of use, or even banned for use, but in large quantities are stored in warehouses and require disposal. Experienced way to find effective methods of disposal of toxic substances is dangerous and economically inexpedient. The paper shows the possibility of using quantum chemical methods for the theoretical study of possible ways of chemical transformations of the freon CBrClF_2 into the useful for industry substance difluoroethen $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$, which manifests extinguishing properties, but does not apply to ozone-depleting compounds. It is shown that the conversion of CBrClF_2 with the addition of methane is more energetically favorable than with the addition of hydrogen and likely than direct thermal decomposition. Among the by-products of the conversion as a result of quantum chemical calculations were detected such particles as the CF_2 ; involved in many of the elementary stages of minimum energy and trifluorometane CF_3H , which itself exhibits inhibitory properties with respect to the flame and in many studies is offered as an alternative extinguishing agent. In addition, it serves as a precursor for other, more effective flame retardant CF_3I , which best can replace banned Freon CF_3Br , as exhibits similar physical properties.

Keywords: environmentally hazardous substances, halons, flame retardants, quantum-chemical calculation.

УДК 504.064.4:658.567.1:574.63

МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ШЛАКІВ ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКОГО МЕТАЛУРГІЙНОГО КОМБІНАТУ В ЯКОСТІ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Баклажко В. А., Колябіна І. Л., Перкатий К. Є.

Баклажко В. А. магістрант НТУУ «Київський політехнічний інститут» viktoriya_baklaz@mail.ru

Колябіна І. Л. к. г. н., пров. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», kolira_igns@i.ua

Перкатий К. Є. м. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України».

В статті розглянуто питання можливості використання шлаків Дніпродзержинського металургійного комбінату в якості сорбційних матеріалів. Актуальність даної теми полягає у використанні нових технологій для покращення екологічної ситуації в промислових районах. Використання відходів металургійних комбінатів у якості сорбентів для очищення промислових стічних вод дозволяє не тільки покращити стан водних об'єктів, але і мінімізувати великотонажні накопичення відходів у промислових районах. Сорбційні властивості шлаку досліджуються на прикладі очищення води, забрудненої двохвалентним свинцем. Для оцінки сорбційної можливості досліджуються: мінеральний склад за допомогою рентгенофазного аналізу, склад мікроелементів за допомогою спектрального аналізу, вміст макроаніонів і макрокатионів. Вибрані найбільш ефективні умови адсорбційного очищення. Проведено аналіз вилуговування власних компонентів шлаку в розчин та процесу десорбції поглиненого сорбату.

Ключові слова: шлак, адсорбція, рентгенофазний аналіз, вилуговування, сорбат, спектральний аналіз, десорбція.

Вступ

Однією з важливих складових сталого розвитку сучасного суспільства є екологічна безпека та охорона довкілля. Велику небезпеку та навантаження на природне середовище створюють великотонажні відходи промислових добувних та переробних підприємств.

Відвали твердих відходів гірничо-добувної та металургійної промисловості створюють потужне навантаження на ґрунти та ґрунтові води. Споруди для зберігання відходів займають великі площі, які могли б використовуватися в господарчій діяльності регіону, наприклад як сільськогосподарські угіддя. Має місце непомітне пролонговане проникнення розчинних складових окремих токсичних елементів відходів, зокрема золи, у ґрунт за рахунок вітрової ерозії, змивів з атмосферними опадами, фільтрації в підземні джерела, ґрунтові води і транслокація їх у рослинність, що в свою чергу становить загрозу довкіллю і здоров'ю населення [1, 2].

Низький обсяг переробки відходів в Україні (10 - 15 %) зумовлює зростання техногенного забруднення всіх компонентів довкілля. Проблема відходів має ряд серйозних екологічних і економічних аспектів і вимагає прийняття невідкладних заходів щодо її вирішення [3-4].

Одним з перспективних та ефективних шляхів є використання промислових відходів для створення нових технічних матеріалів. Вирішенню проблеми промислових відходів сприяє оптимізація їх використання, стимулювання та розвитку безвідходних технологій.

Певні гранулометричні фракції шлаків можуть потенційно бути використані як сорбенти для очищення питних, побутових і промислових стічних вод. Це зумовлюється високорозвиненою поверхнею частинок, їх гострою і пластинчастою формою, наявністю шаруватих структур, великою кількістю пор і пустот.

Мета роботи: виявлення корисних властивостей доменних шлаків для їх переробки та використання в якості технічних матеріалів, а саме в якості сорбентів з подальшим використанням в будівельній промисловості.

Запропонований у роботі спосіб очищення води доцільно буде використовувати на перших ступенях очищення стічних вод з високою концентрацією забруднюючих речовин.

Для досягнення мети було визначено мінеральний склад зразків шлаків та визначено вміст мікроелементів в них, досліджено склад водних витяжок шлаків, досліджено погодинну кінетику сорбції свинцю шлаками.

Об'єкти та методи дослідження

Дослідження проводились на зразках шлаків Дніпродзержинського металургійного комбінату (далі ДМК), відібраних з трьох різних точок відвалів (м. Дніпродзержинськ).

Нижче наведена узагальнена характеристика відходів ДМК за літературними даними (табл.1. рис.1.) [2]. Склад основних компонентів шлаку наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Усереднений склад основних відходів ДМК (% мас).

№ п/п	Компоненти	Шлаки		Пил колошниковий доменний
		Сталеплавильні	Доменні	
1	Залізо	4,9	0,4	43,6
2	SiO ₂	40,1	38,7	10,0
3	Al ₂ O ₃	2,7	8,9	1,2
4	CaO	31,0	48,0	15,5
5	MgO	6,8	4,7	1,6
6	MnO ₂	13,4	0,1	-
7	S	0,1	-	0,4
8	K ₂ O	-	-	0,3
9	Na ₂ O	-	-	0,2
10	C	-	-	8,5

Гранулометричні фракції досліджених промислових відходів при розсіюванні даної проби шлаку ДМК виділені фракціями, мм: >25, 10-25, 5-10, 2,5-5, 1,25-2,5, 0,63-1,25, <0,63. Гранулометричний склад відвального доменного шлаку наведено на рис.1.

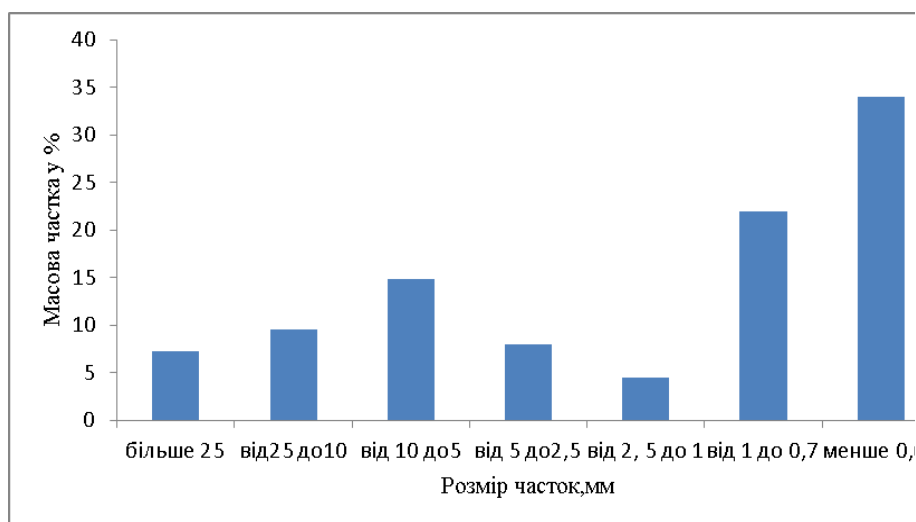


Рис. 1. Гранулометричний склад шлаку Дніпродзержинського металургійного комбінату

Визначення мінерального складу зразків шлаку ДМК здійснювалося методом рентгенофазового аналізу на рентгенівському дифрактометрі загального призначення

ДРОН-3. Основною перевагою рентгенографічного аналізу є те, що досліджується саме тверде тіло в незмінному стані і результатом аналізу є безпосередньо визначення речовини або її складових.

Визначення значень рН, концентрації Pb^{2+} та макроаніонів і макрокатионів у фільтратах проводилось потенціометричним методом.

Визначення вмісту мікроелементів у зразках матеріалів відвалів ДМК виконувалося із застосуванням методу оптичної спектроскопії. Аналіз зразків проводився на спектрографі СТЕ-1 з почерговим фотографуванням проби і робочого стандарту в процесі однієї експозиції з застосуванням напівавтоматичної приставки УСА-5.

Приготування усіх розчинів здійснювалось в поліетиленовому посуді.

Для визначення вмісту макрокатионів та макроаніонів наважку зразка шлаку заливали дистильованою водою та залишали на добу при постійному перемішуванні. Після цього отриману водну витяжку відфільтровували і за допомогою іономіра та відповідних електродів потенціометричним методом вимірювали концентрацію макроаніонів і макрокатионів.

Для проведення експерименту по сорбції був приготований 0,001М робочий розчин нітрату свинцю, і шляхом розбавлення розчину досягалась необхідна концентрація.

Для дослідження відбиралися подрібнені та просіяні крізь сито зразки шлаку фракцією <2 мм. Наважку проби шлаку масою 10 г заливали робочим розчином у співвідношенні 1:5, 1:10, 1:100 та залишали у контакті на добу при періодичному перемішуванні. Після цього проби відфільтровували крізь паперовий фільтр «синя стрічка».

В отриманих розчинах потенціометричним методом визначалися рН розчину та концентрація Pb^{2+} .

Для дослідження погодинної кінетики сорбції наважки (7 шт.) зразків шлаку по 10г. кожна, заливали робочим розчином у співвідношенні 1:10 і залишали на різні інтервали часу від 1 до 24 годин з періодичним перемішуванням. Після 1-ї, 2-ї, 4-ї, 6-ї, 8-ї, 16-ї, 24-ї години проби відфільтровували і в розчинах проводили вимірювання концентрації Pb^{2+} .

Вилуговування Pb^{2+} зі шлаку проводилося при кімнатній температурі протягом тижня. Зразки шлаку були подрібнені та просіяні крізь сито. Для дослідження відбиралася фракція <2 мм. Так як найкращі результати сорбції спостерігалися при використанні співвідношення 1:10, то наважку проби масою 10 г заливали робочим розчином у співвідношенні 1:10 та залишали у контакті на добу при періодичному перемішуванні. Після цього пробу відфільтровували крізь паперовий фільтр «синя стрічка». Твердий залишок заливали 1М розчином ацетату амонію у тому ж співвідношенні, що і для водної витяжки, та залишали на добу при періодичному перемішуванні. Потім також відфільтровували крізь паперовий фільтр «синя стрічка» та проводили вимірювання концентрації Pb^{2+} . Приготування усіх витяжок також здійснювалося в поліетиленовому посуді.

Результати досліджень та їх обговорення

Аналіз результатів визначення мінерального складу зразків методом рентгенофазового аналізу показало, що всі зразки мають приблизно однаковий мінеральний склад. Серед виявлених мінералів домінують кварц (SiO_2), доломіт ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), кальцит ($CaCO_3$), гематит (Fe_2O_3).

Водні витяжки із зразків шлаку (табл. 2.) характеризуються лужним середовищем (рН= 7,98 - 9,74), вмістом водорозчинних солей: хлоридів (10,4 - 102,5 мг/дм³), катионів кальцію (16,73 - 195,38 мг/дм³), натрію (3,49 - 43,61 мг/дм³), нітратів (55,7 - 360,6 мг/дм³).

Вміст мікроелементів за даними спектрального аналізу в г/т: Mn ≥ 10000 , Ni 80, Cr ≥ 10000 , P ≥ 1000 , Cu 200. Варто сказати, що хром, марганець завдяки своїм амфотерним

властивостям міють підвищену міграційну здатність в умовах лужного середовища, характерного для відвалів шлаку ДМК. Рb в зразках шлаку не виявлено.

Таблиця 2. Вміст катіонів та аніонів у водних витяжках.

Вміст катіонів та аніонів у водних витяжках					
Доба	Ca^{2+} , мг/дм ³	Na^{+} , мг/дм ³	NH_4^{+} , мг/дм ³	NO_3^{-} , мг/дм ³	Cl^{-} , мг/дм ³
1	16,73	3,488	7,283	55,7	10,409
3	37,488	8,989	13,533	104,5	30,020
7	52,472	15,756	19,197	152,5	48,569
10	71,208	22,841	25,326	198,2	65,964
14	87,66	29,013	33,091	256,0	82,140
21	137,623	35,503	39,529	309,7	92,775
28	195,38	43,611	46,128	360,6	102,496

Результати досліджень сорбції свинцю при різних співвідношеннях шлак–рідина (табл. 3) показали, що найбільш оптимальним співвідношенням з економічних і технічних міркувань є 1:10, при якому ступінь очищення складає 93,4%.

Таблиця. 3. Співвідношення сорбент – рідина.

Співвідношення сорбенту до розчину	Залишкова концентрація, мг/дм ³	Ступінь очищення, %
1:5	22,11	78,7
1:10	6,87	93,4
1:100	19,50	81,26
Початкова концентрація Pb^{2+}	104,13	

Для вибору оптимального часу контакту шлак – вода, було проведено погодинну кінетику сорбції свинцю. Як показали результати (табл. 4), максимальний ступінь очищення (96,09 %) досягається через 24 години після початку експерименту. Слід зазначити, що величини сорбції свинцю за одну добу, наведені у табл. 4 та 5, дещо відрізняються (відповідно 93,4 та 96,09%). Зазначена відмінність зумовлюється певною неоднорідністю шлаків, використаних в експериментах, проте вона складає менше 3% і не впливає суттєво на основні висновки роботи.

Таблиця 4. Погодинна кінетика сорбції свинцю шлаком

Погодинна кінетика сорбції свинцю шлаком		
години	мг/дм ³	%
1	16,79	83,92
2	13,40	87,17
4	12,65	87,89
6	12,49	88,04
8	12,4	88,06
16	12,83	87,71
24	1,31	96,09
Початкова концентрація Pb^{2+}	104,13	

Встановлено, що більша частина сорбованого свинцю (табл. 5) знаходиться в необмінній формі (понад 90%). Вміст водорозчинних форм (десорбція дистильованою водою) складає 5,02% а іонообмінних (десорбція 1 М ацетатом амонію) – 2,26% (табл. 6). Це свідчить про міцну фіксацію свинцю шлаками, що є важливим чинником, який сприяє можливості їх подальшого безпечного використання в будівельній та інших галузях промисловості.

Таблиця 5. Послідовне вилуговування свинцю

Екстрагент	Концентрація, мг/дм ³	Відсоток вилуговування, %
Вода дистильована	5,183	5,02
Ацетат амонію 1М, рН 4,8	2,210	2,26

Авторами роботи [5, 6] показана можливість використання шлаків, після водоочищення, у виробництві. Хімічний та мінералогічний склад золошлаков такий, що їх правильніше вважати збагаченою сировиною для різних галузей промисловості. Шлаки можна використовувати як добавки і наповнювачі у виробництві широкого спектру будівельних матеріалів: цементу, бетонів, цегли, кераміки тощо. Вони добре зарекомендували себе при укладанні в земляне полотно автомобільних доріг та в інших виробництвах [5]. При виготовленні силікатних виробів, глиняної цегли, а також в якості добавки до в'язучих речовин можна застосовувати золу з вмістом кремнезему не менше 40%. У цементній промисловості зола ТЕС може застосовуватися в якості компонента сировинної суміші при випалюванні клінкеру, активною гідралічною добавкою при помолі цементу і компонентів сировинної суміші. З урахуванням конкретної області застосування, в портландцементи можна вводити 20-40% золи в якості активної мінеральної добавки, а в кладочні цементы – до 50%[6].

Висновки

1. Встановлено, що всі досліджені зразки шлаків мають приблизно однаковий мінеральний склад. Серед знайдених мінералів домінують кварц (SiO_2), доломіт ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), кальцит (CaCO_3), гематит (Fe_2O_3).
2. Визначено оптимальні умови вилучення свинцю із розчинів шлаками ДМК. Встановлено, що з економічних і технічних міркувань найбільш оптимальним співвідношенням шлак–рідина є 1:10. Найбільш оптимальним часом сорбції є одна доба. За цей час досягається максимальний ступінь очищення в 96,09 %.
3. Встановлено, що поглинання свинцю шлаками визначається його необхідною фіксацією (понад 90%), що підвищує безпеку їх подальшого використання, наприклад в будівельній промисловості. Таким чином застосування шлаків в якості сорбентів є привабливим з екологічної точки зору. З одного боку це дозволить зменшити кількість їх у відвалах ДМК, тобто поступово скоротити площу яку вони займають, та частково зменшити техногенне навантаження на природне середовище у місті Дніпродзержинськ. З іншого боку, завдяки можливості безпечного використання шлаків після сорбції в будівельній промисловості, можна уникнути утворення вторинних відходів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Станкевич В.В. Гігієнічні аспекти впливу шламо- та хвостосховищ на довкілля / В.В. Станкевич, І.В. Какура // Екологія и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. статей XII Междунар. научно-практ. конф., 31 мая – 4 июня 2004 г., г. Щёлкино, АР Крым. – Харьков, 2004. – С. 274-278.

2. Шишелова Т.И. Мониторинг золоотвалов ТЭЦ и пути снижения их негативного влияния на окружающую среду / Т.И. Шишелова, М.Н. Самусева // Вісник Східноукраїнського нац. ун-ту ім. В. Даля. – № 10. – 2008. – С. 46-52.
3. Галецкий Л.С. Региональный эколого-геохимический анализ влияния тяжёлых металлов промышленных отходов на состояние окружающей среды Украины / Л.С. Галецкий, Т.М. Егорова // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 5. – С. 10-14.
4. Суматохіна І.М. Промислові відходи як чинник стану екологічної безпеки регіону: оцінка, картографування, управління / І.М. Суматохіна, Н.М. Дук, О.А. Шевченко // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 1. – С. 69-75.
5. Галич С.А. Перспективы использования золошлаков ТЭС в качестве микроудобрения для почв / С.А. Галич // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы IV международной конференции. – Х., 2007. – С. 108-109.
6. Экономические проблемы малоотходных и безотходных производств / отв. ред. Ю.П. Лебединский. – К.: Наукова думка, 1987. – 238 с.

REFERENCES

1. V. Stankevich Hihienichni aspekty vplyvu shlamu- ta khvostoskhovyshch na dovkillia [Hygienic aspects of tailings on the environment] / V. Stankevich, I. Kakura // Ekologia I zdorovie cheloveka. Okhrana vodnoho I vozdušnoho basseinov. Utilizatsiia otkhodov [Environment and Human Health. Protection of water and air. Recycling.]: sb. nauch. statei XII Mezhdunar. nauchno-prakt. konf., 31 maia – 4 iiulia 2004 h., h. Shchelkino, AR Krym. – Kharkiv, 2004. – С. 274-278. [in Russian]
2. T. Shishelova Monitoring zolootvalov TETS i puti snizheniia negativnoho vliianiia na okruzhaiashchuiu sredu [Monitoring of ash dumps of thermal power stations and ways of reducing their negative impact on the environment] / T. Shishelova, M. Samuseva // Visnik Skhidnoukrainskoho nats. univer. im. V. Dalia. – № 10. – 2008. – С. 46 - 52. [in Russian]
3. L. Haletskiy Rehionalnaia ekologo–geokhimichekyi analiz vliyaniia tiazholykh metallov promyshlennykh otkhodov na sostoianie okruzhaiushchei sredy Ukrainy [Regional ecological geochemical analysis of the effect of heavy metals of industrial waste on the environment in Ukraine] / L. Haletskiy., T. Egorova // Ekologiya dovkillia ta bezpeka zhyttedialnosti. -2008. -№ 5. – С. 10-14. [in Russian]
4. I. Sumatokhina Promyslovi vidkhody yak chynnyk stanu ekolohichnoi bezpeky regionu: otsinka, kartohrafuvannia, upravlinnia [Industrial waste as a factor of regional ecological security, assessment, mapping, management] / I. Sumatokhina, N. Duk, O. Shevshchenko // Ekologiya dovkillia ta bezpeka zhyttedialnosti. – 2008. – № 1. – С. 69-75. [in Ukrainian]
5. S. Galich Perspektivy ispolzovaniia zooshlakov TES v kachestve mikroudobreniia dlia pochv [Prospects for the use of ash thermal power plants as micronutrient fertilizers for soil] / S. Galich // Sotrudnichestvo dlia resheniia problemy othodov: materialy IV mezhdunarodnoi konferenzyi. – H., 2007. – С. 108-109. [in Russian]
6. Ekonomicheskiy problemy malootchodnye i bezotchodnyh proizvodstv [Economic problems of low-waste and non-waste production] / отв. red. Yu.P. Lebedynskiy. – K.: Naukova dumka, 1987. – 238 s. [in Russian]

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШЛАКА ДНЕПРОДЗЕРЖИНСКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Баклажко В. А. Колябина И. Л., Перкатый К. Е.

Баклажко В. А. магистрант НТУУ «Киевский политехнический институт» viktoriya_baklaz@mail.ru
Колябина И. Л. к. г. н., вед. н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», kolira_igns@i.ua
Перкатый К. Е. м. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины».

В статье рассмотрены вопросы возможности использования шлаков Днепродзержинского металлургического комбината в качестве сорбционных материалов. Актуальность данной темы заключается в использовании новых технологий для улучшения экологической ситуации в промышленных районах. Использование отходов металлургических комбинатов в качестве сорбентов для очистки промышленных сточных вод позволяет не только

улучшить состояние водных объектов, но и минимизировать крупнотоннажные накопления отходов в промышленных районах. Сорбционные свойства шлака исследуются на примере очистки воды, загрязненной двухвалентного свинцом. Для оценки сорбционной способности исследуется минеральный состав с помощью рентгенофазового анализа, состав микроэлементов с помощью спектрального анализа, содержание макроанионов и макрокатионов. Избраны наиболее эффективные условия адсорбционной очистки. Проведен анализ выщелачивания собственных компонентов шлака в раствор и процесса десорбции поглощенного сорбата.

Ключевые слова: *шлак, адсорбция, рентгенофазный анализ, выщелачивание, сорбат, спектральный анализ, десорбция.*

POSSIBILITY OF USE OF DNEPRODZERZHINSKY SLAG STEEL MILL AS SORPTION MATERIALS

V. Baklazhko, I. Koliabina, K. Perkatyi.

V. Baklazhko. Student, National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute» viktoriya_baklaz@mail.ru

I. Koliabina. Ph. D. (Geol.), Principal Researcher, SI "Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», kolira_igns@i.ua

K. Perkatyi. Junior Researcher, SI "Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine».

The paper considers the possibility of use of slag Dneprodzerzhinsk metallurgical plant as sorption materials. The relevance of this theme is to use new technologies to improve the environmental situation in industrial areas. Use of waste from smelters as sorbents for the purification of industrial waste water can not only improve the water bodies, but also minimize the accumulation of large waste in industrial areas. Sorption properties of slag are investigated by example of cleaning water contaminated with lead (II). To assess the sorption capacity, mineral composition is studied analysis using X-ray diffraction analysis, composition of trace elements by spectral analysis, and content makroanions and makrokations. It was selected the most effective conditions of adsorption treatment. The analysis of slag leaching of own components into the solution and desorption process of absorbed sorbate.

Keywords: *slag, adsorption, X-ray diffraction analysis, leaching, sorbate, spectral analysis, desorption.*

УДК 504:625.7

ОЦІНКА ЗАБРУДНЕННЯ СВИНЦЕМ ҐРУНТУ ПРИЛЕГЛОЇ ДО АВТОМОБІЛЬНОЇ ДОРОГИ ТЕРИТОРІЇ

Бородіна Н. А., Кононенко Л. В., Висотенко О. О.

Бородіна Н. А. к. т. н., учений секретар. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», ignsborodina@gmail.com.

Кононенко Л. В. к. геол.-мін. н., пров. н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», ludmila_kononenko@mail.ru.

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

Виконано аналіз нормативної документації щодо вимог з оцінки забруднення ґрунту прилеглої до автомобільної дороги території. З'ясовано основні чинники забруднення ґрунту на зазначеній території. Наведено результати досліджень забруднення ґрунту компонентами, що входять до складу протиожезедних матеріалів. Надано обґрунтування щодо необхідності розробки методики оцінки забруднення свинцем ґрунту прилеглої до автомобільної дороги території. Визначено постановочні задачі щодо розробки цієї методики. Надано пропозиції в оцінці забруднення свинцем ґрунту прилеглої до автомобільної дороги території: по-перше, відійти від класичного підходу оцінки забруднення, який базується на порівнянні прогностич (фактичних) концентрацій із ГДК; по-друге, визначати показники вмісту мобільних форм свинцю та за їх значеннями оцінювати ступінь забруднення ґрунту.

Ключові слова: автомобільна дорога; оцінка впливу на навколишнє середовище; забруднення свинцем; мобільні форми свинцю.

Вступ

Відповідно до вимог ДБН А.2.2-3-2014 [1] проектна документація на будівництво, реконструкцію чи капітальний ремонт автомобільної дороги загального користування (далі - дорога) повинна включати розділ «Оцінка впливів на навколишнє середовище (ОВНС)». Однією із задач цього розділу є оцінка впливу планованої діяльності на ґрунти, яку згідно з вимогами п. 9.5 ГБН В.2.3-2018-007:2012 [2] проводять за вмістом забруднюючих речовин, що потрапляють у ґрунти внаслідок будівництва дороги та її експлуатації. Забруднення ґрунту придорожньої території під час будівельних робіт може відбуватись лише при аварійних ситуаціях (наприклад, розгерметизації баків з паливом, внаслідок чого паливо потрапляє безпосередньо на ґрунт). При експлуатації дороги ґрунти на придорожній території забруднюються внаслідок опосередкованого впливу:

- забруднення стоків з поверхні дорожнього покриття компонентами, що входять до складу протиожезедних матеріалів;
- забруднення атмосферного повітря викидами транспортних засобів.

Проведені раніше Державним дорожнім науково-дослідним інститутом імені М.П. Шульгіна дослідження [3] показали, що підвищення у ґрунті концентрацій речовин, що входять до складу протиожезедних матеріалів, може спостерігатись лише в період танення снігу і в незначний період часу (2...5 доби) та в межах смуги відведення дороги. Дотримання гранично допустимих норм витрат протиожезедних матеріалів при зимовому утриманні автомобільних доріг згідно з МВ 218-03450778-414:2005 [4] дозволяє запобігти можливим негативним впливам протиожезедних матеріалів на компоненти навколишнього середовища та/або мінімізувати їх прояв. Боротьба із зимовою слизькістю є обов'язковою вимогою для забезпечення безпеки руху у зимовий період, тому ризик забруднення навколишнього середовища речовинами, що входять до складу протиожезедних матеріалів, визначений як допустимий (прийнятний).

Забруднення атмосферного повітря викидами транспортних засобів оцінюється за наступними показниками [5]: оксид вуглецю (CO); діоксид азоту (NO_2); діоксид сірки (SO_2); неметанові легкі органічні сполуки; метан (CH_4); оксид азоту (N_2O); аміак (NH_3); сажа (C); вуглекислий газ – двоокис вуглецю (CO_2); бенз(а)пірен; свинець (Pb). Газы потрапляючи в атмосферне повітря розсіюються, а сполуки свинцю та сажі осідають на поверхневий шар ґрунту та рослинність. На жаль в Україні відсутні чинні методики оцінки забруднення ґрунту на прилеглий до автомобільних доріг території, а існуючі методики [6, 7] не враховують фізико-хімічні властивості цих забруднювачів. Тому постала мета розробити методики оцінки забруднення свинцем ґрунту прилеглої до автомобільної дороги території.

Визначення критеріїв оцінки забруднення свинцем ґрунту прилеглої до автомобільної дороги території

За гігієнічними показниками кількісну оцінку забруднення ґрунту доцільно проводити за вмістом свинцю у поверхневому шарі ґрунту. Зазначене вище визначило необхідність розробки методики оцінки забруднення свинцем ґрунту прилеглої до автомобільної дороги території. Складність розробки цієї методики полягає у тому, що єдиним вхідним параметром, яким можуть оперувати розробники розділу ОВНС, є інтенсивність руху транспортних засобів. Приймаючи до уваги, що забруднення ґрунту відбувається внаслідок опосередкованого впливу, методика оцінки забруднення свинцем ґрунту прилеглої до автомобільної дороги території повинна містити систему рівнянь (основна постановочна задача), які дозволять кількісно визначити :

- 1) викид свинцю на погонну довжину лінійного джерела 1 м, M_{Pb} , (базовий вхідний параметр – інтенсивність руху транспортних засобів, I);
- 2) концентрацію свинцю в атмосферному повітрі на різній відстані від автомобільної дороги, $C_{Pb}^{АП}$ (базовий вхідний параметр – викид свинцю за одиницю часу на погонний метр дороги, M_{Pb});
- 3) концентрацію свинцю у поверхневому шарі ґрунту, $C_{Pb}^Г$ (базовий вхідний параметр – концентрація свинцю в атмосферному повітрі на різній відстані від автомобільної дороги $C_{Pb}^{АП}$).

Викид свинцю на погонну довжину лінійного джерела 1 м (M_{Pb}), пропонується визначати за залежністю [8]:

$$M_{Pb} = 0,257 \cdot 10^{-12} \cdot Q_{BE(30)} \cdot I_{доб} \cdot \chi_{BE} \cdot K_3 \cdot K_{Pb} \cdot K_{(BE(Pb)TC)}, \quad (z/c), \quad (1)$$

де $Q_{BE(30)}$ – середня за 30 хвилин витрата бензину одним середньостатистичним автомобілем, т;

$I_{доб}$ – добова інтенсивність руху транспортних засобів, авто/добу;

χ_{BE} – частка транспортних засобів, які працюють на бензині в загальній добовій інтенсивності руху транспортних засобів;

K_3 – частка бензину етилованого у загальній кількості спожитого бензину;

K_{Pb} – усереднений питомий викид свинцю від транспортних засобів які працюють на бензині, кг/т;

$K_{(BE(Pb)TC)}$ – коефіцієнти впливу технічного стану автотранспорту на викид свинцю від використання бензину.

Коефіцієнти K_3 , K_{Pb} та $K_{(BE(Pb)TC)}$ є незмінними коефіцієнтами, вони визначаються відповідно до методики розрахунку викидів забруднюючих речовин та парникових газів у повітря від транспортних засобів [8].

Рівняння концентрації свинцю в атмосферному повітрі на різній відстані від автомобільної дороги ($C_{Pb}^{АП}$) повинно описувати закон поверхневого переносу та враховувати початкові умови забруднення, тобто викид свинцю на погонну довжину лінійного джерела 1 м (M_{Pb}):

$$C_{Pb}^{АП} = f(M_{Pb}) = f(I_{доб}). \quad (2)$$

У свою чергу рівняння концентрації свинцю у поверхневому шарі ґрунту ($C_{Pb}^Г$) повинно відображати рівень накопичення свинцю у поверхневому шарі ґрунту у залежності від концентрації свинцю в атмосферному повітрі, періоду і умов осідання забруднювача, та враховувати форми знаходження свинцю у ґрунті і їхню трансформацію з часом. За результатами аналізу були визначені додаткові постановочні задачі.

Перша додаткова постановочна задача. Оскільки свинець накопичується у ґрунті, то концентрацію свинцю в поверхневому шарі ґрунту ($C_{Pb}^Г$) доцільно розраховувати за певний проміжок часу $T_{Екс}$:

- період існування дороги, за умови, що дорога побудована або реконструйована (побудовані додаткові смуги руху) в останні 20 років.
- 40 років, за умови, якщо дорога експлуатувалась без зміни її просторових параметрів.

Прийнявши до уваги, що з 2003 р. в Україні діє заборона використовувати етилований бензин [9], то розрахунки необхідно виконувати з кінцевим терміном періоду експлуатації – 2003 р.

Таким чином методика оцінки забруднення свинцем ґрунту прилеглої до автомобільної дороги території повинна визначити сумарне накопичення свинцю у поверхневому шарі ґрунту за період експлуатації дороги $T_{Екс}$.

Друга додаткова постановочна задача. Оскільки забруднення свинцем вздовж автомобільних доріг відбувалося на протязі значного часу, то концентрація свинцю у поверхневому шарі ґрунту значно перевищує значення ГДК (гранично допустима концентрація), але на досить вузькій ділянці у межах резервно-технологічної смуги дороги. Тому методика оцінки забруднення ґрунту прилеглої до автомобільної дороги території повинна визначати межу забруднення $l_{Pb}^Г$. Додатково у загальних вимогах методики, необхідно визначити наступні положення:

- 1) Проводити заходи щодо вилучення забрудненого ґрунту є не раціональними, як з економічної, так і з екологічної точок зору.
- 2) У межах резервно-технологічної смуги заборонена сільськогосподарська діяльність та проживання населення [2].
- 3) Резервно-технологічна смуга, як правило, не виходить за межі смуги відведення дороги.

Третя додаткова постановочна задача. Забруднення атмосфери відбувається продуктами згорання, які знаходяться у бензині в якості антидетонаційної добавки тетраетил-свинцю, або тетраалкил-свинцю. З вихлопними газами свинець виноситься у вигляді дрібних твердих частинок. У перші моменти викиди карбюраторних двигунів містять значну кількість бромідів і хлоридів: $PbBr_2$, $PbBrCl$, $Pb(OH)Br$, $(PbO)_2PbBr_2$. На протязі короткого проміжку часу вони перетворюються у стійкі оксиди, карбонати і сульфати свинцю. Через 18 годин на світлі у цих викидах розкладається 75% бромідів свинцю и 30-40% хлоридів свинцю [10].

Після надходження важких металів у ґрунт відбувається трансформація їх первинних форм, вертикальний та горизонтальний перерозподіл, перехід у рослинність та природні води, тобто починається їх міграція. Вона визначається трьома групами факторів: фізико-

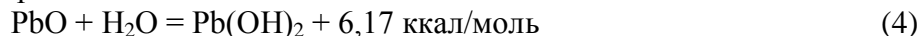
хімічними властивостями ґрунтів, властивостями самого елемента і ландшафтно-геохімічними умовами.

Першою стадією процесу трансформації є розчинення твердофазних випадінь, перехід свинцю у водорозчинну катіону форму. Він може здійснюватись у відповідності з реакцією розчинення оксидів свинцю [11]:



яка характеризується негативною зміною енергії Гіббса [12], що свідчить про те, що продукти реакції (3) більш стійкі, ніж реагенти.

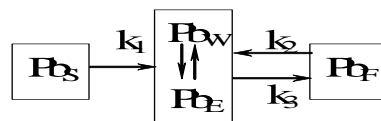
Можливі процеси гідратації:



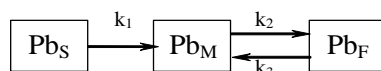
які характеризуються невисокими позитивними змінами енергії Гіббса, що говорить про стійкість оксидів свинцю у воді, а також у ґрунті, який має нейтральну або близьку до нейтральної реакцію середовища [11].

Подальший розподіл свинцю між твердою та рідкою фазами ґрунту може регулюватися рядом процесів. Основними серед них є процеси іонного обміну, комплексоутворення і утворення важкорозчинних сполук. Результатом цих процесів є розподіл свинцю між рядом сполук його з компонентами ґрунто-поглинаючого комплексу, які характеризуються різною міграційною здатністю. Найважливішу роль в міграції важких металів і, зокрема, свинцю мають водорозчинні сполуки, їх кількість визначає як направленість ґрунтоутворюючого процесу, так і інтенсивність залучення їх в малий біологічний круговорот [13]. Іонообмінні форми металів, сорбовані ґрунто-поглинаючим комплексом, знаходяться в динамічній рівновазі з водорозчинними і можуть розглядатися в якості їх резервуара у ґрунті. Водорозчинні та іонообмінні форми металу відносять до *мобільних* форм, які приймають участь у водній міграції і поглинаються рослинністю в результаті кореневого живлення. Ці форми виділяють вилуговуванням, відповідно дистильованою водою і 1М розчином ацетату амонію. Нерозчинний залишок можна віднести до *необмінно-сорбованих*, або *міцно фіксованих* форм [14].

З погляду виняткової ролі мобільних форм в міграції техногенних забруднювачів процес трансформації забруднювача, який потрапляє в ґрунт у складі твердофазних випадінь, можна звести до сукупності процесів мобілізації, іммобілізації та ремобілізації. Стосовно до свинцю його можна представити у вигляді схеми:



або



де Pb_S – свинець у складі твердофазних випадінь, Pb_W , Pb_E , Pb_F – свинець, відповідно, у водорозчинній, іонообмінній та фіксованій формах; k_1 , k_2 , k_3 – константи швидкості мобілізації, іммобілізації та ремобілізації, відповідно.

Таким чином, методика оцінки забруднення ґрунту прилеглої до автомобільної дороги території повинна враховувати фізико-хімічні властивості сполук свинцю, починаючи від процесу згоряння палива до трансформації свинцю у системі атмосферне повітря \rightarrow (ґрунти \leftrightarrow водне середовище) \rightarrow рослинність.

Четверта додаткова постановочна задача. Співвідношення мобільних та фіксованих форм техногенного свинцю змінюється з часом і залежить від швидкості процесів

трансформації. В [14] представлені результати розрахунку величин констант швидкості іммобілізації та ремобілізації свинцю. При цьому виявилась залежність швидкості процесів іммобілізації та ремобілізації від концентрації внесеного в ґрунт свинцю. При концентраціях свинцю 250-500 мг/кг k_2 в середньому дорівнює $0,5 \text{ рік}^{-1}$, при більш високих концентраціях (1000-3000 мг/кг) величини k_2 вищі – $0,8-0,95 \text{ рік}^{-1}$. Величини k_3 також зростають із збільшенням концентрації свинцю, складаючи відповідно $0,023$ і $0,11 \text{ рік}^{-1}$ для концентрацій 250 і 500 мг/кг та $0,22-0,26 \text{ рік}^{-1}$ при концентраціях 1000-3000 мг/кг. Це може свідчити про те, що багаторазове перевищення вмісту техногенного свинцю над фоновим здатне викликати зміщення фізико-хімічної рівноваги у ґрунті. Дійсно, із збільшенням концентрації внесених важких металів зростають значення рН ґрунту [15].

Встановлені кінетичні параметри дозволили реконструювати динаміку мобільних форм техногенного свинцю у дерново-підзолистому ґрунті при забрудненні його твердофазними випадіннями (рис. 1.).

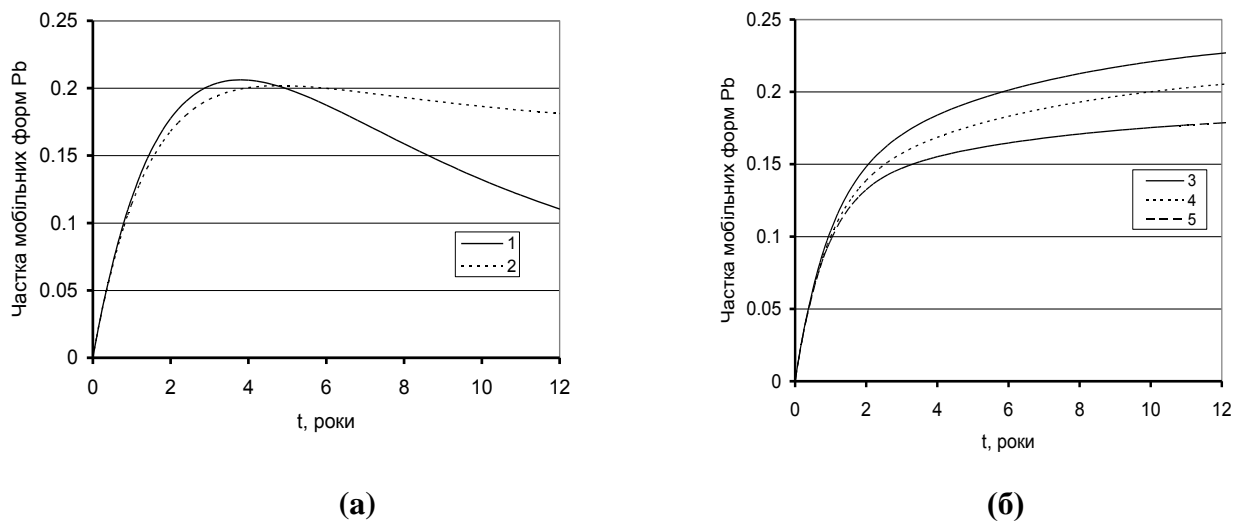


Рис. 1. Динаміка мобільних форм техногенного свинцю при концентрації ≤ 500 мг/кг (а) та ≥ 1000 мг/кг (б):

1 – $k_1 = 0.16$, $k_2 = 0.45$, $k_3 = 0.023$; 2 – $k_1 = 0.16$, $k_2 = 0.55$, $k_3 = 0.11$; 3 – $k_1 = 0.16$, $k_2 = 0.8$, $k_3 = 0.26$; 4 – $k_1 = 0.16$, $k_2 = 0.9$, $k_3 = 0.25$; 5 – $k_1 = 0.16$, $k_2 = 0.95$, $k_3 = 0.22$.

При забрудненні ґрунту свинцем, яке не перевищує 500 мг/кг вміст його мобільних форм досягає максимуму через 3-5 років після надходження, далі поступово знижується завдяки утворенню фіксованих форм. При більш високому ступеню забруднення (>1000 мг/кг) на протязі перших 2-3 років відбувається швидке накопичення мобільних форм свинцю, потім їх накопичення сповільнюється, наближаючись до деякого рівноважного значення. У випадку високого забруднення ґрунту техногенним свинцем це значення суттєво перевищує рівноважні концентрації мобільних форм природного свинцю, тобто в таких випадках ґрунт втрачає природну здатність до самовідновлення. Це підтверджується нашими даними про надзвичайно високий вміст мобільних форм свинцю в ґрунтах, які зазнали потужного техногенного забруднення важкими металами у зоні впливу Костянтинівського свинцево-цинкового комбінату. У верхніх шарах (0-5 см) чорноземних ґрунтів ділянок, прилеглих до території комбінату, валовий вміст свинцю досягав 2500 - 4000 мг/кг, при цьому вміст мобільного свинцю становив від 700 до 1200 мг/кг, тобто 28-38% від валового [16].

Мобільні форми свинцю визначають міграцію елементу по вертикальному профілю ґрунту, а також засвоєння його рослинністю. При помірному забрудненні свинець переважно накопичується в приповерхневому шарі ґрунту. Так, при штучному внесенні розчину солі

свинцю у дерново-підзолистий ґрунт понад 90% металу, розподіленого по вертикальному профілю, сконцентровано у верхньому 1-2 см шарі ґрунту (рис. 2) [17]. У разі потужного техногенного забруднення (Костянтинівський СЦК) на глибині 10-15 см виявляються сотні мг/кг свинцю, причому значна частина його (до 20-30%) перебуває у мобільній формі.

Визнання важливості мобільних форм важких металів реалізувалось у тому, що концентрації мобільних (рухомих) форм найбільш поширених з них у ґрунтах включені до нормативних документів як гранично допустимі концентрації. Для шести найбільш поширених забруднювачів – **Cu, Ni, Zn, Co, Cr і Pb**, – за нормативні ГДК в Україні і Російській Федерації прийняті концентрації їх рухомих форм при вилуговуванні ацетатно-амонійним буфером. Для свинцю ця концентрація дорівнює 6,0 мг/кг, для нього існує також нормативна величина гранично допустимої валової концентрації – 32,0 мг/кг.

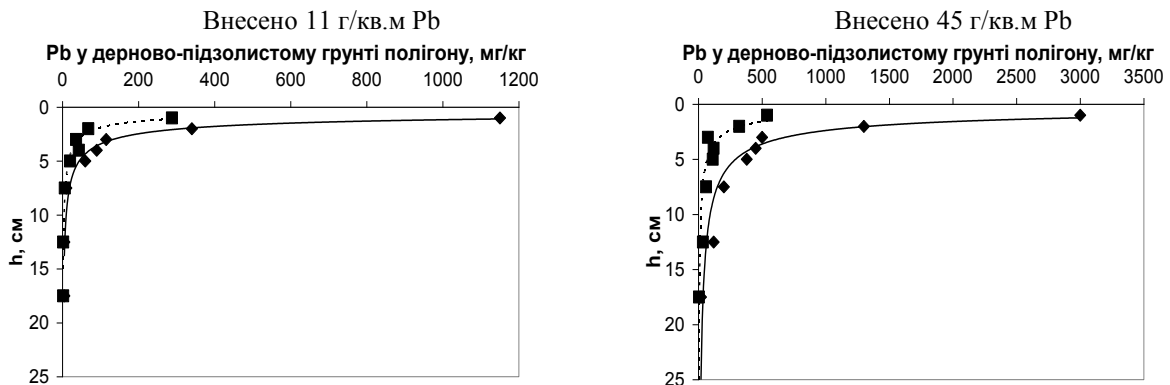


Рис. 2. Вертикальний розподіл штучно внесеного Pb та його мобільних форм у дерново-підзолистому ґрунті: ■ – мобільні форми, ♦ – вал

Більшість існуючих методик оцінюють ступінь забруднення компонентів навколишнього середовища порівнюючи розрахункові (фактичні, прогнозні) концентрації забруднюючих речовин зі значеннями їх ГДК (гранично допустимі концентрації). Наведені вище результати досліджень дають можливість при розробці методики оцінки забруднення ґрунту свинцем прилеглої до автомобільної дороги території відійти від класичного підходу щодо оцінювання забруднення (порівняння із значеннями ГДК), і використати більш ефективний та показовий підхід – визначення показників вмісту мобільних форм свинцю та за їх значеннями оцінювати ступінь забруднення ґрунту.

Додаткові постановочні задачі дозволили з'ясувати базові вхідні параметри при розрахунку концентрації свинцю в поверхневому шарі ґрунту (C_{Pb}^T):

$$C_{Pb}^T = f(C_{Pb}^{AP}) = f(I_{доб}, T_{Екс}, l_{Pb}^T). \quad (5)$$

Висновки

1. Оцінку забруднення ґрунту на прилеглій до автомобільної дороги території доцільно виконувати лише за вмістом свинцю.

2. При екологічних вишукуваннях в рамках розробки проектної документації на реконструкцію чи капітальний ремонт автомобільних доріг загального користування доцільно проводити оцінку вмісту рухомих форм свинцю, при цьому відбір проб ґрунту необхідно виконувати на відстані 3...7 м від краю проїзної частини з поверхневого шару 0-5 см.

3. Методика оцінки забруднення ґрунту свинцем прилеглої до автомобільної дороги території повинна містити систему рівнянь, які дозволять кількісно визначити :

- викид свинцю на погонну довжину лінійного джерела 1 м, M_{Pb} , (базовий вхідний параметр – інтенсивність руху транспортних засобів, I);

- концентрацію свинцю в атмосферному повітрі на різній відстані від автомобільної дороги, $C_{pb}^{АП}$ (базовий вхідний параметр – викид свинцю за одиницю часу на погонний метр дороги, M_{pb});

- концентрацію свинцю у поверхневому шарі ґрунту, $C_{pb}^Г$ (базовий вхідний параметр – концентрація свинцю в атмосферному повітрі на різній відстані від автомобільної дороги $C_{pb}^{АП}$).

4. При розробці методики оцінки забруднення ґрунту свинцем прилеглої до автомобільної дороги території доцільно відійти від класичного підходу щодо оцінювання забруднення (порівняння із значеннями ГДК), і використати більш ефективний та показовий підхід – визначення показників вмісту мобільних форм свинцю та за їх значеннями оцінювати ступінь забруднення ґрунту.

ЛІТЕРАТУРА

1. ДБН А.2.2-3-2014 Склад та зміст проектної документації на будівництво.
2. ГБН В.2.3-2018-007:2012 Екологічні вимоги до автомобільних доріг. Проектування.
3. Звіт про науково-дослідну роботу «Дослідити динаміку забруднення ґрунтів та ґрунтових вод у зимово-весняний період при використанні хлористих протиожедних матеріалів та обґрунтувати гранично – допустимі норми витрат протиожедних матеріалів». – К.: Укравтодор, ДерждорНДІ, 2005. – 45 с.
4. МВ 218-03450778-414:2005 Методичні вказівки щодо гранично-допустимих норм витрат протиожедних матеріалів при зимовому утриманні автомобільних доріг. – К.: Укравтодор, ДерждорНДІ, 2005. – 10 с.
5. Методика розрахунку викидів забруднюючих речовин та парникових газів у повітря від транспортних засобів (затверджено наказом Держкомстату від 13.11.2008 р. № 452).
6. ГСТУ 218-02071168-096-2003 Оцінка та прогнозування екологічного стану доріг та виробничих баз.
7. Рекомендации по учету требований по охране окружающей среды при проектировании автомобильных дорог и мостовых переходов / Министерство транспорта, Федеральный дорожный департамент, 1995. – С. 124.
8. Бородіна Н.А. Методологічний підхід до оцінки впливу на атмосферне повітря транспортних засобів при експлуатації автомобільної дороги. Автомобільні дороги і дорожнє будівництво. – К., 2014. – Вип. 92. – С. 214-222.
9. Закон України "Про заборону ввезення і реалізації на території України етилованого бензину та свинцевих добавок до бензину" від 15.11.2001 р. № 2786-III.
10. Кабата-Пендіас А., Пендіас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 436 с.
11. Цапина М.А. Трансформация и транспорт оксидов свинца, кадмия и цинка в дерново-подзолистой почве // Почвоведение. – 1994. – № 1. – С.45 – 50.
12. Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 240с.
13. Свинец в окружающей среде / Отв. ред. Добровольский В.В. – М.: Наука, 1987. – 179с.
14. Кононенко Л.В., Высотенко О.А. Кинетические параметры трансформации техногенного свинца в дерново-подзолистых почвах // Збірник наукових праць ДНЦ РНС. – Вип.1. – К., 2000. – С. 152 – 163.
15. Горбатов В.С., Обухов А.И. Динамика трансформации малорастворимых соединений цинка свинца и кадмия в почвах // Почвоведение. – 1989. – № 6. – С.129 – 133.
16. Высотенко О.А., Кононенко Л.В., Кузенко С.В. Формообразование свинца и цинка в черноземной почве и переход их в растительность // Збірник наукових праць ІГНС. – 2009. –Вип. № 17 – Київ. – 2009. – С.20-26.
17. Высотенко О.А., Кононенко Л.В., Бондаренко Г.Н. Формообразование свинца и цинка в дерново-подзолистой почве и переход их в растительность // Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде: материалы VI международной научно-практической конференции (4-7 февраля 2010 г.) – Семей-Казахстан, 2010. – том . 1. - С. 121-124.

REFERENCES

1. DBN A.2.2-3-2014 Sklad ta zmist proektnoi dokumentatsii na budivnutstvo. [The composition and contents of design documents for construction [in Ukrainian]]
2. GBN V.2.3-2018-007:2012 Ecologichni vymogy do avtomobil'nyh dorig. Proectuvannja [Environmental requirements for roads. Designing] [in Ukrainian]]
3. Zvit pro naukovo-doslidnu robotu «Doslidyty dynamiku zabrudnennja gruntiv ta gruntovyh vod u zymovo-vesnjanyj period pry vykorystanni hlorystyh protyozhelednyh materialiv ta obgruntuvaty granychno-dopustymi normy vytrat protyozhelednyh materialiv». [To study the dynamics of contamination of soil and groundwater in the

- winter-spring period using chloride antiglaze material and justify maximum permissible of antiglaze material allowance] – K.: Ukravtodor, DerzhdorNDI, 2005. – 45 s. [in Ukrainian]
4. *MV 218-03450778-414:2005* Metodichni vказivky shchodo granychno-dopustymykh norm vytrat protyozhelednykh materialiv pry zymovomu utrymanni avtomobil'nyh dorog [Guidance on the maximum permissible antiglaze material allowance for winter road maintenance]. – K.: Ukravtodor, DerzhdorNDI, 2005. – 10 s. [in Ukrainian]
 5. *Metodyka rozrahunku vykydiv zabrudnjuchykh rečovyn ta parnykovykh gaziv u povitrja vid transportnyh zasobiv* [The method of emission calculation of pollutants and greenhouse gases into the atmosphere from vehicles] (zatverdzheno nakazom Derzhkomstatu vid 13.11.2008 r. № 452). [in Ukrainian]
 6. *GSTU 218-02071168-096-2003* Otsinka ta prognozuvannja ekologichnogo stanu dorog ta vyrobnychych baz. [Assessment and prediction of ecological condition of roads and production facilities] [in Ukrainian]
 7. Rekomendatsii po uchotu trebovanij po ohrane okruzhajushchej sredy pri proektirovanii avtomobil'nyh dorog i mostovuh perehodov [Recommendations on accounting for environmental protection requirements for the design of roads and bridges] / Ministerstvo trasporta, Federal'nyj dorozhnyj departament, 1995. – S. 124. [in Russian]
 8. *N. Borodina* Metodologichnyj pidhid do otsinky vplyvu na atmosferne povitrja transportnyh zasobiv pry ekspluatatsii avtomobil'noi dorogy. [The methodological approach to assess the impact on the air vehicle in the operation of the highway. Roads and road construction] *Avtomobil'ni dorogy i dorozhnje budivnytstvo*. – K., 2014. – Vyp. 92. – S. 214-222. [in Ukrainian]
 9. *Zakon Ukrainy «Pro zaborony vvezennja i realizatsii na terytorii Ukrainy etylovanogo benzynu ta svyntsevyh dobavok do benzynu»* [On the prohibition of the importation and sale in Ukraine leaded gasoline and lead gasoline additives] vid 15.11.2001 r. № 2786-III. [in Ukrainian]
 10. *A. Kabata-Pendias, H. Pendias* Mikroelementy v pochvah i rastenijah. [Trace elements in soils and plants] – M.: Mir, 1989. – 436 s. [in Russian]
 11. *M. Tsaplina* Transformatsija i transport oksidov svintsja, cadmija i tsinka v dervovo-podzolistoj pochve [Transformation and transport of lead, cadmium and zinc oxides in sod-podzolic soil] // *Pochvovedenie*. – 1994. – № 1. – S.45 – 50. [in Russian]
 12. *G. Spozito* Termodinamika pochvennyh rastvorov. [Thermodynamics of soil solutions] – L.:Gidrometeoizdat, 1984. – 240s. [in Russian]
 13. *Svinets v okruzhajushchej srede* [Lead in the environment] / Dobrovol'skij V.V. – M.: Nauka, 1987. – 179s. [in Russian]
 14. *L. Kononenko, O. Vysotenko* Kineticheskie parametry transformatsii tehnogenogo svintsja v dervovo-podzolistykh pochvah [Kinetic parameters of technogeneous lead transformation in soddy-podzolic soil] // *Zbirnyk naukovykh prats' DNTS RNS*. – Vyp.1. – K., 2000. – S. 152 - 163. [in Russian]
 15. *V. Gorbatov, A. Obuhov* Dinamika transformatsii malorastvorimyh soedinenij tsinka, svintsja i cadmija v pochvah [Dynamics of transformation of low soluble lead, zinc and cadmium compounds in soil] // *Pochvovedenie*. – 1989. – № 6. – S.129 – 133. [in Russian]
 16. *O. Vysotenko, L. Kononenko, S. Kuzenko* Formoobrazovanie svintsja i tsinka v chernozemnoj pochve i perehod ih v rastitel'nost' [Lead and zinc speciation in the chernozem soil and their transfer in vegetation] // *Zbirnyk naukovykh prats' IGNS*. – 2009. – Vyp. № 17 – Kyiv. – 2009. – S.20-26. [in Russian]
 17. *O. Vysotenko, L. Kononenko, G. Bondarenko* Formoobrazovanie svintsja i tsinka v dervovo-podzolistoj pochve i perehod ih v rastitel'nost' [Lead and zinc speciation in the sod-podzolic soil and their transfer in vegetation] // *Tjazhelye metally, radionuklidy i elementy-biofily v okruzhajushchej srede: Materialy VI mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferentsii (4-7 Fefralja 2010 g.)* – Semej-Kazahstan, 2010. – tom . 1. - S. 121-124. [in Russian]

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ СВИНЦОМ ПОЧВЫ ПРИЛЕГАЮЩЕЙ К АВТОМОБИЛЬНОЙ ДОРОГЕ ТЕРРИТОРИИ

Бородин Н. А., Кононенко Л. В., Высотенко О. А.

Бородин Н. А. к. т. н., ученый секретарь, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», ignsborodina@gmail.com.
Кононенко Л. В. к. геол.-мин. н., вед. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», ludmila_kononenko@mail.ru.
Высотенко О. А. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», vysotenkooksana@gmail.com.

Выполнен анализ нормативной документации относительно требований по оценке загрязнения почвы прилегающей к автомобильной дороге территории. Выяснены основные факторы загрязнения почвы на указанной территории. Приведены результаты исследований загрязнения почвы компонентами, входящими в состав противогололедных материалов. Предоставлено обоснование необходимости разработки методики оценки загрязнения свинцом почвы прилегающей к автомобильной дороге территории. Определены постановочные задачи по разработке этой методики. Даны предложения в оценке загрязнения свинцом почвы, прилегающей к автомобильной

© Бородин Н.А., Кононенко Л.В., Высотенко О.О. ОЦІНКА ЗАБРУДНЕННЯ СВИНЦЕМ ҐРУНТУ ПРИЛЕГЛОЇ ДО АВТОМОБІЛЬНОЇ ДОРОГИ ТЕРИТОРІЇ

дороге территории: во-первых, отойти от классического подхода оценки загрязнения, который основан на сравнении прогнозных (фактических) концентраций с ПДК; во-вторых, определять показатели содержания мобильных форм свинца и за их значениями оценивать степень загрязнения почвы.

Ключевые слова: *автомобильная дорога; оценка воздействия на окружающую среду; загрязнения свинцом; мобильные формы свинца.*

EVALUATION OF LEAD CONTAMINATION OF CAR ROAD AREA SOIL

N. Borodina, L. Kononenko, O. Vysotenko

N. Borodina Ph. D., Scientific Secretary, SI "Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine", ignsborodina@gmail.com.

L. Kononenko Ph. D. (Geol.-Min.), Senior Researcher, SI "Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine", ludmila_kononenko@mail.ru.

O. Vysotenko Researcher, SI "Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine", vysotenkookksana@gmail.com.

An analysis of regulatory documents concerning to the requirements for the assessment of soil lead contamination in the areas adjacent to car roads has been performed. Main factors of soil contamination on mentioned territory have been found out. The results of studies on soil contamination with the components of deicing agents have been introduced. The rationale for the need of developing a method of the assessment of soil lead contamination in the areas adjacent to car roads has been given. Tasks for developing this method have been identified. Ideas for the assessment of soil lead contamination in areas adjacent to car roads have been proposed. First idea is moving away from the classical approach assessment of the pollution, which is based on a comparison of predicted (actual) concentrations with MPC. Second idea is assessing the degree of soil contamination on the lead mobile species content.

Keywords: *highway; environmental impact assessment; lead pollution; lead mobile species.*

УДК 502/504+579.2:551.1/4

ТРАНСФОРМАЦИЯ КЕРОСИНА В ГРУНТАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЧВЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ

Шкапенко В. В., Кадошников В. М., Мусич Е. Г., Парамонова Н. К., Единач А. В.

Шкапенко В. В. м. н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», vika.shk@yandex.ru.

Кадошников В. М. н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

Мусич Е. Г. канд. биол. наук, с. н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», Nad79eva@bygmir.net.

Парамонова Н. К. канд. геол. наук с. н. с. Институт геологических наук НАН Украины.

Единач А. В. м. н. с. Институт геологических наук НАН Украины.

*В работе рассмотрено влияние нефтяных загрязнений на трансформацию углеводородов керосина. Исследовались грунты загрязненные авиационным керосином в зоне нефтебазы аэропорта «Борисполь». Были отобраны образцы грунтов с поверхностной зоны и с глубины 4м на загрязненных и незагрязненных участках. Показано, что фильтрация керосина сопровождается ухудшением его качества, что связано с частичным внедрением кислорода в алифатические углеводородные цепочки. Одновременно с этим изменяется микологический состав грунтов. Под действием керосиновых загрязнений изменяется количество и состав микромицетов (микроскопических грибов). Степень загрязнения нефтепродуктами почв может быть оценена по количеству в ней меланинсодержащих темноокрашенных микромицетов *Aternaria tenuissima*, *Cladosporium* sp., которые могут выполнять роль индикаторов нефтяного загрязнения. В результате загрязнения почв керосином нефтебазы «Борисполь» происходит изменение численности и структуры почвенной микробиоты. При исходно высокой степени загрязнения происходит снижение численности всех групп микромицетов. В дальнейшем, вероятно, возможно восстановление сообщества близкого по составу к исходному (виды *Fusarium* sp.).*

Ключевые слова: почвы, керосин, микромицеты, индикаторы, нефтяное загрязнение, нефтяные углеводороды.

Введение

В настоящее время нефть и нефтепродукты признаны приоритетными загрязнителями окружающей среды. Основную техногенную нагрузку при загрязнении нефтепродуктами испытывает почва, как биологически активная среда, насыщенная большим количеством микроорганизмов. Учитывая, что в качестве топлива для современных воздушных судов используется керосин, который характеризуется повышенными миграционными свойствами в почвах и грунтах. В результате колебания уровня грунтовых вод, нефтепродукты могут попадать в нижнюю часть зоны аэрации. Поступив на уровень грунтовых вод, нефтепродукт создает линзу, которая растекается по поверхности грунтовых вод и передвигается на значительные расстояния вместе с ними. Вследствие колебания уровня грунтовых вод часть нефтепродуктов становятся захваченными как в зоне аэрации, так и в насыщенных грунтах [1,2].

При формировании линзы происходит ее боковое растекание и формирование следующих зон:

- верхняя – капиллярная зона (воздух - нефтепродукты), в которой нефтепродукты находятся под отрицательным давлением;
- ядро линзы – зона с подвижными (мобильными) нефтепродуктами, которые испытывают давление больше атмосферного;
- нижняя - капиллярная зона – (нефтепродукты – вода), в пределах которой количество нефтепродуктов уменьшается сверху вниз до нуля на нижней границе [2].

Нефтепродукты вступают во взаимодействие с компонентами почвенного поглощающего комплекса, в результате чего происходит нарушение равновесия

геохимических процессов с одновременным фитотоксическим воздействием на растительность и микробиологический состав почв [3].

Нефть и нефтепродукты вызывают практически полную депрессию функциональной активности флоры и фауны. Ингибируется жизнедеятельность большинства микроорганизмов, включая их ферментативную активность.

Отмечается большая неоднородность распределения нефтяных компонентов в почвах, что зависит от физических и химических свойств конкретных почвенных разностей, качества и состава поступившей нефти [4]. Керосин, фильтрующийся через слой почвы и грунта, претерпевает ряд существенных изменений.

Разрушение нефтепродуктов связано с процессами их окисления кислородом воздуха находящегося в поровом пространстве с образованием подвижных кислород содержащих веществ (спирты, альдегиды, кислоты) вплоть до полной минерализации нефтепродуктов с образованием CO_2 и H_2O . Ведущую роль в процессах трансформации нефтепродуктов играют почвенные аэробные микроорганизмы.

Учитывая высокую подвижность керосиновой фракции нефтепродуктов и значительное количество разливов происходящих при заправке авиатехники, изучение трансформации керосина и состава микроорганизмов в зонах подвергшихся воздействию нефтяного загрязнения является актуальным.

Цель работы - исследование изменения состава микроорганизмов и трансформации керосина в результате фильтрации через слой грунта и зоны аэрации.

Материалы и методы исследования

Для исследования были отобраны образцы грунтов загрязненных авиационным керосином в районе нефтебазы аэропорта «Борисполь». Образец №1 отбирался на незагрязненном участке на глубине 0,1м и представлен средним суглинком (30-40% глины). Образец №2 отбирался в незагрязненной зоне аэрации на глубине 1м и представлен легкой супесью. Минеральный состав этого образца, в основном, состоит из зерен кварца с незначительной примесью глинистых минералов. Образец №3 отбирался в зоне старого загрязнения на глубине 1м и представлен легкой супесью. На загрязненном участке в зоне аэрации, на глубине 2м был отобран образец №4 представленный легкой супесью. В насыщенной зоне на загрязненном участке на глубине 4м был отобран образец №5 представленный легкой супесью. Образец №6 был отобран в насыщенной зоне на глубине 3,7м, на незагрязненном участке аэропорта.

Также методом ИК-спектроскопии, исследовались образцы керосина, отобранные из керосиновой линзы на глубине 2-3м в районе нефтебазы аэропорта «Борисполь».

Исследование микологического состава проводилось по стандартным методикам. Учет количества грибных зародышей проводили посевом почвенной болтушки, разведения 10^{-1} , 10^{-3} на твердые питательные среды (сусло-агар, картофельный агар, pH-4,5), а видовой состав – по определителям [5-8].

Обсуждение полученных результатов

Нефтепродукты, поступающие на поверхность земли под действием гравитационных сил, перемещаются сквозь ненасыщенную грунтовую зону, взаимодействуют с ней и испытывают влияние физико-химических процессов (растворения, испарения, сорбции и биodeградации), которые зависят от физико-химических свойств нефтепродуктов и грунтов зоны аэрации [1].

Керосин, поступающий через зону аэрации, сложенную супесчаными и суглинистыми грунтами с гетерогенной макропористостью, не накапливается на поверхности капиллярной зоны и без какой-либо задержки достигает уровня грунтовых вод, где формируется положительный напор и происходит его горизонтальное растекание [1, 2].

В песчаных грунтах происходит преимущественное распространение нефтепродукта вертикальной миграцией, под действием гравитационных сил. Движение жидкости происходит по относительно крупным и хорошо проницаемым порам между частицами, что связано с дисперсностью грунта. Зона проникновения нефтепродуктов через супесь близка к форме полусферы [8].

Микологический анализ показал (табл.1), что наибольшее количество грибных зародышей находится в незагрязненной почве, на глубине до 1 м. (обр. 1 и 2).

Таблица 1. Количество грибных зародышей в почве нефтебазы аэропорта «Борисполь»

№пп	Глубина отбора (м)	Характеристика образца	КОЕ, тыс/г почвы.
1	0,1	Порода, суглинок средний незагрязненный	11,0
2	1,0	Зона аэрации, супесь легкая, незагрязненная	12,25
3	0,1	Насыпной грунт, супесь твердая, старое загрязнение	3,75
4	2,0	Зона аэрации, супесь легкая, загрязненная	2,7
5	4,0	Насыщенная зона, супесь легкая, загрязненная	1,6
6	3,7	Насыщенная зона, супесь легкая, незагрязненная	7,9

Примечание:

1. КОЕ – количество образующих единиц/г почвы;

2. Разведение – 10^{-1} , 10^{-3} ;

Высев почвенной болтушки на твердые агаризованные среды – сусло-агар, картофельный агар.

Относительно высокое содержание КОЕ (колониеобразующая единица) в обр. 6 обусловлено, вероятно, доминированием грибов рода *Fusarium* (табл. 2), обладающих достаточно высоким биохимическим потенциалом и высокой проникающей способностью [9].

Нефтепродукты как среда обитания грибов характеризуются рядом особенностей:

- содержат большое количество сравнительно доступного углерода и минимальное количество азота при почти недостаточном пространственном расположении его в молекуле;

- в них почти отсутствует доступная активная вода, что оказывает существенное влияние на синтез грибной клетки. [10].

Изменения в микоценозе почвы под влиянием загрязняющих веществ определяются конкурентными отношениями в сообществе и эти взаимоотношения различны. При низком и среднем уровне загрязнения главную роль во взаимодействии популяций с близкими потенциальными возможностями играет конкуренция по типу неустойчивого равновесия. Исход взаимодействия в данном случае зависит от плотности популяции конкурентного вида, а преимущество получают микомицеты. Это обусловлено тем, что микромицеты, обладающие большой потенциальной плотностью при высоком уровне загрязнения, имеют преимущество в конкуренции с другими микроорганизмами. В этих условиях доминируют виды, способные расти намного быстрее других, независимо от исходной плотности и плотности популяций других видов.

Видовой состав микроорганизмов пестрый и разнообразный (табл. 2). В относительно незагрязненной почве происходит стимулирование развития микроскопических грибов, видовой состав которых более разнообразен (обр. 1 и 2).

В загрязненной почве, очевидно, произошло смешение разнообразных грибных комплексов по сравнению с фоновой незагрязненной почвой.

В результате микробиологического анализа можно сделать вывод, что произошла перестройка сообщества микромицетов – выпадают чувствительные виды, а доминирующее поколение занимают микромицеты, способные утилизировать углеводороды нефти (виды *Aspergillus fumigatus*, *A. ochraceus*, *A. parasiticus*, *A. terreus*

обр. 3) и меланинсодержащие темноокрашенные виды *Aternaria tenuissima*, *Cladosporium* sp. Последние виды, могут считаться индикаторными и отсутствуют в контрольной незагрязненной почве (*Aspergillus* sp., *Cladosporium* sp.)

Таблица 2. Встречаемость микроорганизмов в почве нефтебазы аэропорта «Борисполь»

№ пп	Виды грибов	Номер образца почвы					
		1	2	3	4	5	6
1	<i>Alternaria tenuissima</i> Niltshire				++		
2	<i>Aspergillus alliaceus</i> Th. et Church	+	+				
3	<i>Aspergillus fumigatus</i> Fres			+++		+	
4	<i>Aspergillus ochraceus</i> Wilhelm			+++			
5	<i>Aspergillus parasiticus</i> Speare			+++			
6	<i>Aspergillus terreus</i>			+++			
7	<i>Chaetomium aureum</i> Chivers	+	+				
8	<i>Cladosporium cladosporioides</i> de Vries					+++	+
9	<i>Cladosporium cladosporium</i>					+++	
10	<i>Cladosporium macrocarpon</i>				+++		
11	<i>Cladosporium herbarum</i> Lk ex Fr				++		
12	<i>Cylindrocarpon diaymum</i> Wr.	++	+				
13	<i>Geotrichum candidum</i>			+			
14	<i>Gliocladium roseum</i> Bain	++	+				
15	<i>Fusarium avenaceum</i> Sacc.	++					
16	<i>Fusarium moniliforme</i> Bilai	+	+				+++
17	<i>Fusarium solani</i> Sacc.	+	+				+++
18	<i>Fusarium sporotrichiella</i> Bilai	+	+				
19	<i>Mortierella alpina</i> Peyronel	+++					
20	<i>Mortierella hidrophila</i> Linnemann		+				
21	Moniliacea (отсутствует спорообразование)			+	+		
22	<i>Mucor</i> sp.	+					
23	<i>Mycelia sterilia</i>						+
24	<i>Paecilomyces marquandi</i> Hughes	++					
25	<i>Paecilomyces lilacinus</i> Sumson	++					
26	<i>Penicillium corylophyllum</i> Dierck	+	+			+	
27	<i>Penicillium corimbiferum</i> West		+				
28	<i>Penicillium godlenskii</i> Zal	+	+				
29	<i>Penicillium paxilli</i> Bain	+	+				
30	<i>Pseudallescheria bogdii</i> Ginnis				+++		
31	<i>Scolecobusidium macrosporium</i> Roy, Dw. et Mishra		++				
32	<i>Syncephalostrum racemosus</i> Cohn et Schroter	+					
33	<i>Trichoderma fertile</i> Bissett	++					
34	<i>Trichoderma virens</i> Miller, Giddens et Foster	+++					
35	<i>Trichoderma koningi</i> Oudem	+++					
36	<i>Ulocladium botrytis</i> Preuss		++	+			

Примечание к таб. 2: Идентифицировано 36 видов микроорганизмов.

- + вид встречается в пределах 10-20% образца;
- ++ вид встречается в пределах 50% образца;
- +++ вид доминирует.

ИК-спектроскопические исследования чистого керосина, а также образцов, отобранных из объема керосиновой линзы с глубины 2-3м представлены на рис. 1, 2. (обозначение К – колебание кольца на рисунках)

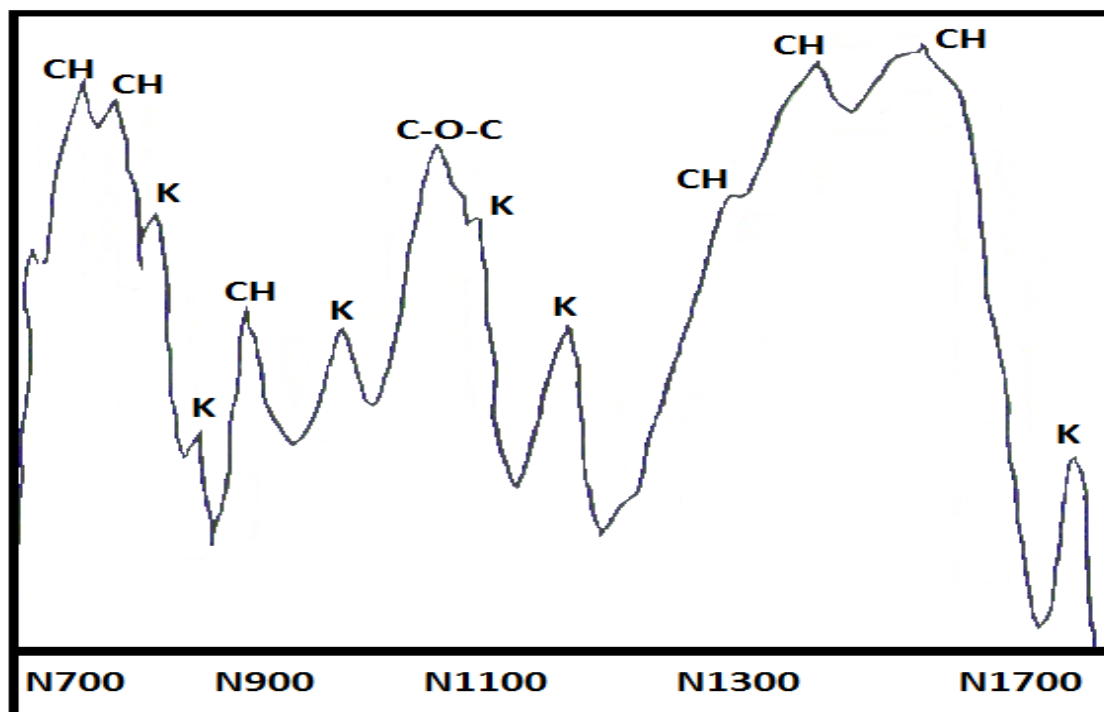


Рис. 1. ИК-спектр чистого авиационного керосина

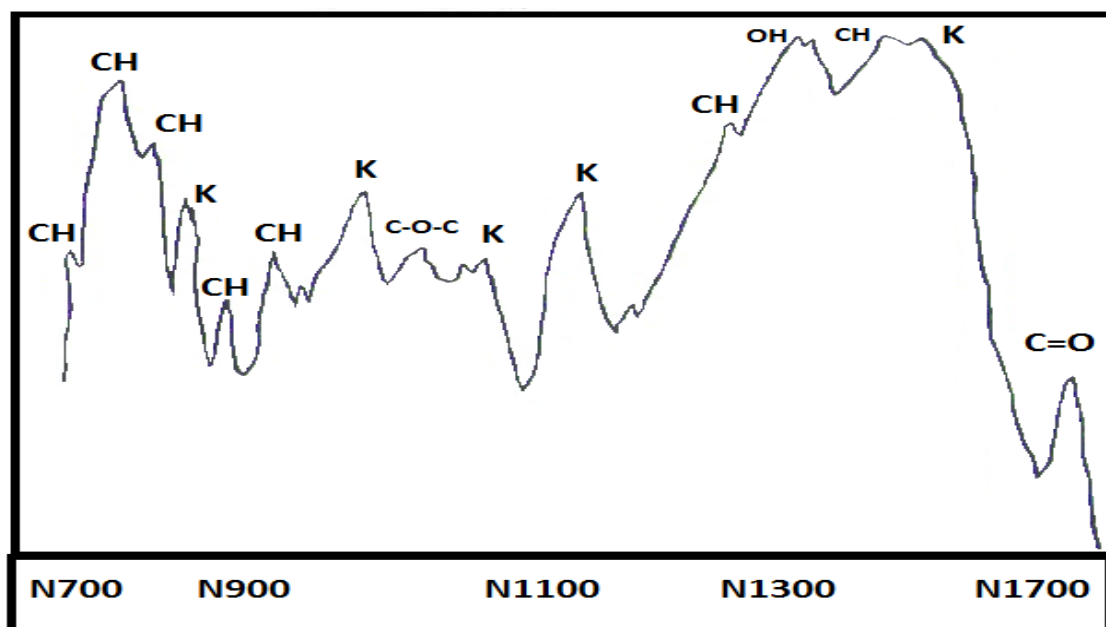


Рис. 2. ИК-спектр керосина из линзы

ИК-спектроскопические исследования показали, что в спектре исходного керосина помимо полос ответственных за СН колебания имеется некоторое количество полос поглощения, соответствующих колебанию ароматического кольца (810 см^{-1} , 850 см^{-1} , 975 см^{-1} , 1090 см^{-1} , 1170 см^{-1} , 1480 см^{-1} , 1610 см^{-1}) и практически наблюдается полное отсутствие кислород содержащих групп. В результате фильтрации керосин подвергается окислительному воздействию микроорганизмов, что соответственно, отражается на ИК-спектрах (рис 2). В ИК-спектрах появляются полосы поглощения в области 1385 см^{-1} и 1630 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям ОН-групп и полосы, соответствующие валентным колебаниям С=О в области 1630 см^{-1} и 1770 см^{-1} .

Помимо процессов окисления в измененном керосине увеличивается доля ароматических углеводородов, о чем свидетельствует увеличение интенсивности полосы 810 см^{-1} в два раза.

Основной механизм окисления углеводородов разных классов в аэробных условиях, близких к условиям поверхности Земли, – это внедрение кислорода в молекулу углеводорода, замена связей с малой энергией разрыва (С-С, С-Н) связями с большей энергией разрыва (С-О, Н-О). [11]

Процессы биогенного окисления углеводородов настолько сложны, что в настоящее время ещё не имеется достаточно чёткого и определённого представления об их механизме. Вопрос этот сложен уже потому, что на направление процесса биогенного окисления оказывают влияние многие факторы: кислотность среды (Ph), окислительно-восстановительные условия (Rh2), температура, освещение, осмотическое давление и так далее. Помимо перечисленных факторов имеют значение и физиологические особенности самих микроорганизмов, проявляющиеся при окислении индивидуальных углеводородов и их смесей [12].

Микроорганизмы обладают свойством избирательного отношения к различным углеводородам, причём эта способность определяется не только различием в структуре вещества, но даже и количеством углеродных атомов, входящих в структуру углеводородов. [13].

Окисление углеводородов большинством известных микроорганизмов осуществляется с помощью адаптивных энзимов (ферментов). Этот факт установлен многочисленными экспериментами по окислению углеводородов клетками микроорганизмов, выращенных на не углеводородных субстратах. [12, 14].

При окислительной деградации возможно образование продуктов промежуточного окисления углеводородов – спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров, а также бифункциональных соединений – альдегидокислот, кетокислот и др. Следует отметить, что в природных условиях микроорганизмы осуществляют процессы окисления как за счет аэробного, так и анаэробного дыхания [15].

Оптимальным способом ликвидации избытка углеводородов было бы их полное окисление до CO_2 и H_2O (процесс минерализации) с последующим удалением CO_2 в атмосферу или в виде карбонатных соединений – в литосферу. Однако, если образование CO_2 происходит в воде, то он практически полностью растворяется, что приводит к увеличению содержания в воде минерального углерода (CO_3^{2-} , HCO_3^-). При частичном окислении, как правило, образуются гуминоподобные полимеры или нерастворимые смолистые вещества.

Схематически преобразование углеводородов может быть представлено следующим образом (рис. 3).

Становится ясно, что воздействие микроорганизмов на керосин способствует ухудшению его качества, как за счет образования низкомолекулярных соединений кислоты альдегиды спирты, так и за счет процессов ароматизации вплоть до образования

высокомолекулярных гуминоподобных веществ, наличие которых резко снижает качество авиационных топлив.

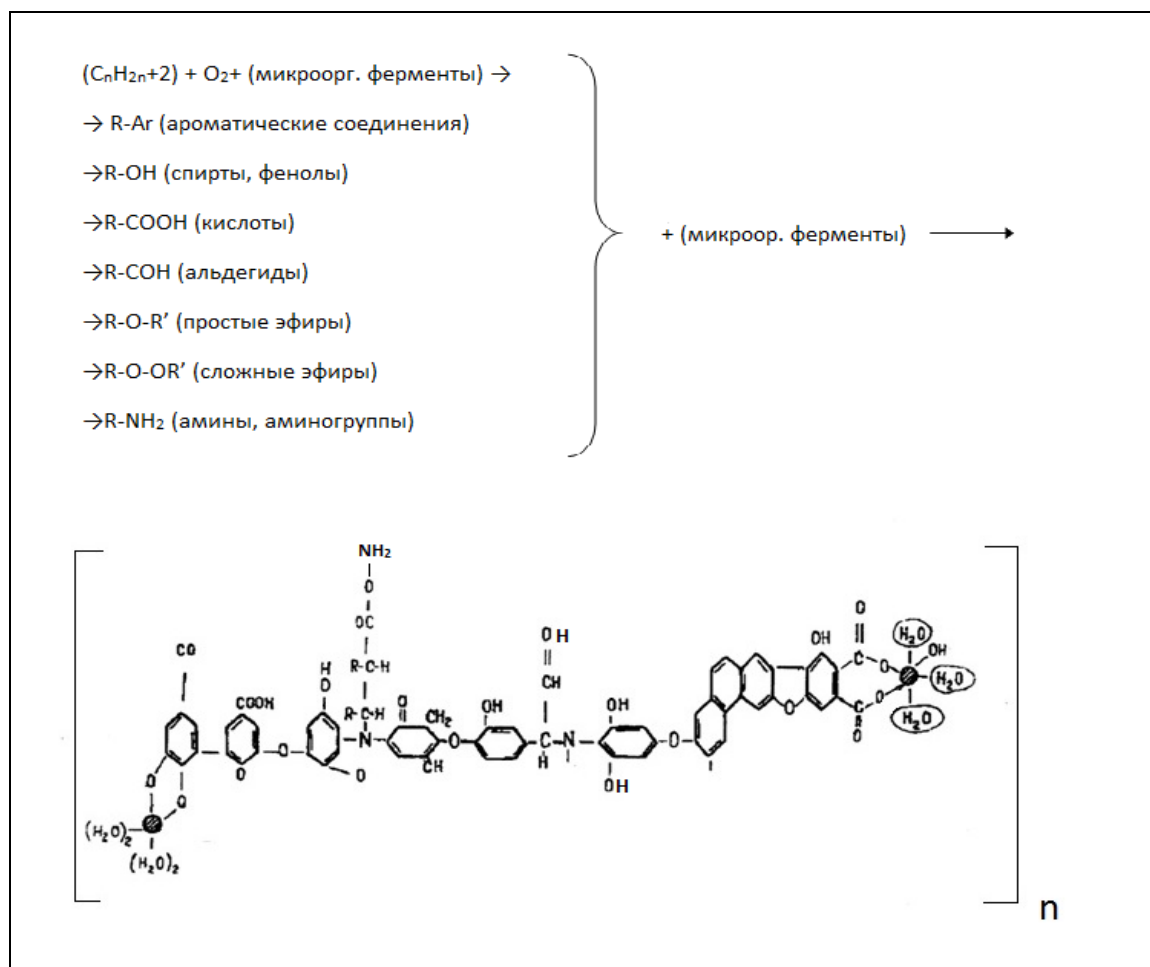


Рис. 3. Схема преобразования углеводородов под действием микроорганизмов

Выводы

Фильтрация авиационного керосина через слой почвогрунтов вызывает изменение микологического состава вследствие негативного воздействия углеводородов керосина на микроорганизмы. Наиболее устойчивыми в этих условиях являются меланин-синтезирующие микромицеты семейства *Aternaria tenuissima*, *Cladosporium* sp., которые могут быть индикаторами загрязнения грунтов.

Миграция керосина через слой почвогрунтов, содержащих микроорганизмы, сопровождается его трансформацией. В составе керосина появляются углеводороды содержащие кислород, которые по данным ИК-спектроскопии могут идентифицироваться как спирты, кислоты, простые и сложные эфиры и т.д. Кроме того происходит частичное образование ароматических циклов из алифатических углеводородов и высокомолекулярных гуминоподобных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Огняник Н. С., Парамонова Н. К., Брикс А. Л. Эколого- гидрологический мониторинг территорий загрязнения геологической среды легкими нефтепродуктами.- К: LAT&K.-2013.-254с.
2. Огняник Н. С., Парамонова Н. К., Брикс А. Л., Пашковский И. С., Коннов Д. В. Основы изучения загрязнения геологической среды легкими нефтепродуктами.- К.: [А.П.Н.], 2006.- 278 с.: ил.- Тит. л., аннот. парал. англ.
3. Гасанов К. С., Абдуллаев Ф. З., Гасанов В. Г., Исмаилов Н. М. К вопросу нарушения нефтью почвенной экологии // Жур. хим. проблем. – 2003. – № 1. – С. 80–85.

4. Пиковский Ю. И., Солнцева Н. П. Геохимическая трансформация дерново-подзолистых почв под влиянием потока нефти // Техногенный поток веществ в ландшафтах и состояние экосистем. М., 1981.
5. Кириленко Т. С. Атлас родов почвенных грибов, Киев:, Наукова думка, 1977, 248 с.
6. Пидопличко Н. М. Пенициллины, Киев: Наукова думка, 1972, 152с.
7. Natanabe T. Pictorial atlas of soil and seed fungi. Morphologies and cultured fungi and species – Florigia, 2000, 411p.
8. Зеленько Ю.В., Плахотник В.Н. Кинетика миграции дизельного топлива через грунты во время технологических проливов и транспортных аварий / // Вісник ДНУЗТ . - Дніпропетровськ, 2004. - Вип. 3. - С. 30-33.
9. Мименко А. К. Регулирование биологической активности дерново-подзолистых почв// автореф.дисс.док. биол. наук – Москва, ТХСА, 1991- 41с.
10. Коваль Э. Е. Микодеструкторы промышленных материалов – Киев, Наукова Думка, 1989, 192с.
11. Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. Под ред. М.А. Глазковской // Москва, - 1983. – 350 с.
12. Стригалева И .В., Шманова Н. И., Шахс И. А. и др. Преобразование нефтей микроорганизмами / - Труды ВНИГРИ, М.,1970, вып. 281, с. 1-286.
13. Feist C.F., Hegeman G.D. Phenol and benzoate metabolism by *Pseudomonas putida* of tangential pathways // Journal of Bacteriology. - 1969. - Vol. 100. - P. 869-877
14. Успехи микробиологии под редакцией Имшеницкого.А.А.– М.: «Наука», 1968а Т. 5. – 165 с
15. Лысак В. В. Микробиология. Минск: БГУ, 2007. 426 с.

REFERENCES

1. N. Ognianik, N. Paramonova, A. Briks Ekoloheo-hidrolohicheskiiy monitoring territoriy sagriasneniya heolohicheskoi sredy legkimi nefteprodyktami [Ecological and hydrological monitoring of the geological environment areas contaminated light oil products.]- K:LAT&K.-2013.-254p, [in Russian].
2. N. Ognianik, N. Paramonova, A. Briks, I. Pashkovskiy, D. Konnov Osnovy izuchenia zahriasnenia heolohicheskoi sredy lehkimi nefteproduktami. [Fundamentals studying pollution of the geological environment of light oil products.]- K: [A.П.Н.], 2006.- 278 p. [in Russian].
3. K. Hasanov, F. Abdullaev, V. Hasanov, N. Ismailov K voprosu narushenia neftiu pochvennoi ekologhii [On the question of violation of the oil-soil ecology]// Journal of Chemical Problems – 2003. – № 1. – P. 80–85. [in Russian].
4. U. Pikovski, N. Solntseva Heohimicheskaiya transformatsiya derno-vo-podsolistykh pochv pod vliyaniem potoka nefiti [Geochemical transformation of sod-podzolic soils under the influence of the flow of oil]// Man-made flow of substances in landscapes and ecosystems. M., 1981. [in Russian].
5. T. Kirilenko Atlas rodov pochvennykh hribov. [Atlas genera of soil fungi], Kiev:, Naukova Dumka, 1977, 248 p. [in Russian].
6. N. Pidoplichko Penitseliny [Penicillins], Kiev:, Naukova Dumka, 1972, 152p. [in Russian].
7. T. Natanabe Pictorial atlas of soil and seed fungi. Morphologies and cultured fungi and species – Florigia, 2000, 411p. [in English].
8. Y. Zelenko, V. Plakhotnik Kinetika mihratsii diselnoho topliva cherez hruntuy vo vremia tekhnolohicheskikh prolivov. [The kinetics of the diesel fuel migration through the soil during the process of transportation accidents and spills] / // News DNUZT. - Dnipropetrovsk, 2004. - issue. 3. - P. 30-33. [in Russian].
9. A. Mimenko Rehulirovanie biolohicheskoi aktivnosti derno-vo-pdzolistykh pochv [Regulation of the biological activity of sod-podzolic soils] // Extended abstract of Doctor's thesis – Moscow, TAA, 1991- 41p. [in Russian].
10. E. Koval Mikodestruktory promyshlennykh materialov [Mikodestructors industrial materials] // Kiev, Naukova Dumka, 1989, 192с. [in Russian].
11. Vosstanovlenie neftezagriasnennykh pochvennykh ecosystem [Restoration of contaminated soil ecosystems]. Editorial M.A. Glazovskaya // Moscow, - 1983. – 350 p. [in Russian]
12. I. Strigaleva, N. Romanov, I. Shax et.al. Preobrasovanie neftei mikroorganizmami [Transformation of oil by microorganisms] // Proceedings of AUORIGE, Moscow: 1970, issue. 281, p. 1-286. [in Russian]
13. C. Feist, G. Hegeman Phenol and benzoate metabolism by *Pseudomonas putida* of tangential pathways // Journal of Bacteriology. - 1969. - Vol. 100. - P. 869-877
14. Uspekhi mikrobiologii. [The success of Microbiology]. Edited by. Imshenetskiy.A.A – Moscow.: «NAUKA», 1968а Vol. 5. – 165 p. [in Russian]
15. V. Lysak Mikrobiologia. [Microbiology] Minsk: The Belarusian State University, 2007. 426 p. [in Russian]

ТРАНСФОРМАЦІЯ ГАСУ В ҐРУНТАХ ПІД ДІЄЮ ҐРУНТОВИХ МІКРООРГАНІЗМІВ

Шкапенко В.В., Кадошников В.М., Мусіч О.Г., Парамонова Н.К. Єдинач А.В.

Шкапенко В.В. м. н. с., ДУ " Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України, vika.shk@yandex.ru.

Кадошников В.М. н. с., ДУ " Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України.

Мусіч О.Г. канд. біол. наук., с. н. с., ДУ " Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України, Nad79eva@bygmir.net.

Парамонова Н.К., канд. геол. наук, с. н. с., Інститут геологічних наук НАН України.

Єдинач А.В. м.н.с. Інститут геологічних наук НАН України

*В роботі розглянуто вплив нафтових забруднень на трансформацію вуглеводнів гасу. Досліджувалися ґрунти, забруднені авіаційним гасом, в зоні нафтобази аеропорту «Бориспіль». Були відібрані зразки ґрунтів з поверхневої зони і з глибини 4м на забруднених і незабруднених ділянках. Показано, що фільтрація гасу супроводжується погіршенням його якості, що пов'язано з частковим проникненням кисню в аліфатичні вуглеводневі ланцюги. Одночасно з цим змінюється мікологічний склад ґрунтів. Під дією газових забруднень змінюється кількість і склад мікроміцетів. Ступінь забруднення ґрунтів нафтопродуктами може бути оцінена за кількістю в них меланіновмісних мікроміцетів *Aternaria tenuissima*, *Cladosporium* sp., які можуть виконувати роль індикаторів нафтового забруднення. В результаті забруднення ґрунтів гасом нафтобази «Бориспіль» відбувається зміна чисельності і структури ґрунтової мікробіоти. При вихідному високому ступені забруднення відбувається зниження чисельності всіх груп мікроміцетів. Надалі, ймовірно, можливе відновлення спільноти близького за складом до вихідного (види *Fusarium* sp.).*

Ключові слова: ґрунти, гас, мікроміцети, індикатори, нафтове забруднення, нафтові вуглеводні.

TRANSFORMATION OF KEROSENE IN SOIL UNDER THE ACTION OF SOIL MICROORGANISMS

V. Shkapenko, V. Kadoshnikov, E. Musich, N. Paramonova, A. Yedynach

V. Shkapenko Junior Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», vika.shk@yandex.ru.

V. Kadoshnikov Principal Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine».

E. Musich Ph. D. SI, Senior Researcher «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», Nad79eva@bygmir.net.

N. Paramonova Ph. D Institute of Geological Sciences of NAS of Ukraine.

A. Yedynach A. Junior Researcher, Institute of Geological Sciences of NAS of Ukraine.

*The paper discusses the impact of oil pollution on the transformation of hydrocarbons of kerosene. Soils contaminated with jet fuel at the oil depot area the airport "Borispol" were studied. Samples of soil from surface areas and from a depth of 4m in polluted and unpolluted sites were gathered. It is shown that filtering of kerosene is accompanied by a deterioration of its quality, which is due to the partial introduction of oxygen into the aliphatic hydrocarbon chain. Simultaneously, the mycological composition of the soil changes. Under the effect of kerosene contamination, the amount and composition of micromycetes changes. The degree of oil pollution of soils can be estimated by the number of dark-colored micromycetes melaninogenica *Aternaria tenuissima*, *Cladosporium* sp., who can act as indicators of oil pollution. As a result of soil contamination of oil depot "Borispol" with kerosene, a change in the size and structure of the soil microbiota occurs. In case of high initial degree of contamination decrease in the number of all groups of micromycetes was observed. In the future, probably, it is possible to recover community composition similar to that of the original (species *Fusarium* sp.).*

Keywords: soil, kerosene, micromycetes, indicators, oil pollution, petroleum hydrocarbons.

553.2: 553. 411: 553. 495

ГЕОЛОГО-ГЕНЕТИЧЕСКОЕ СОПОСТАВЛЕНИЕ РУД ЗОЛОТА И УРАНА ЮРЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КИРОВОГРАДСКОГО МЕГАБЛОКА (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

Фомин Ю. А., Заборовская Л. П., Кравчук З. Н.

Фомин Ю. А. к. г.-м. н., ст. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», yaf1941@gmail.com

Заборовская Л. П. м. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», larisa-zaborovskaja@rambler.ru

Кравчук З. Н. вед. инж. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

Проведено геолого-структурное и генетическое сопоставление золотого оруденения малосульфидной золото-кварцевой с теллуридами формации и уранового оруденения альбититовой формации раннего протерозоя Юрьевского месторождения Кировоградского мегаблока Украинского щита. Рудные объекты расположены в рамках одного месторождения (рудного поля) и связаны с эволюцией общего геолого-энергетического источника. Предложена схема последовательного и зонального возникновения золоторудной и урановой систем, функционировавших в режиме дискретно проявляющихся гидротермально-метасоматических процессов. На основе анализа результатов изотопно-геохимических исследований серы, кислорода, углерода показано, что основным источником вещества как рудного (золота, урана и других металлов), так и минерализаторов (серы и углерода), а также водосодержащих флюидов, явились, главным образом, гнейсовые толщи чечелевской свиты, в том числе и графитсодержащие.

Ключевые слова: *ранний протерозой, золото, уран, оруденение, альбититовая формация, золото-кварцевая малосульфидная формация, Украинский щит.*

Введение.

Несмотря на значительные успехи в изучении золоторудных и урановорудных месторождений и рудопроявлений на Украинском щите, многие теоретические аспекты их генезиса остаются неоднозначными и дискуссионными. К таким проблемам, в наиболее общих аспектах, относятся: возраст золотого и уранового оруденения; роль процессов регионального метаморфизма, ультраметаморфизма, интрузивного магматизма, седиментогенеза и тектоники в формировании оруденения; поведение золота и урана в рудообразующем процессе; проблема источника золота и урана; пространственное размещение золотых и урановых руд и их соотношение друг с другом; последовательность развития и закономерности размещения золотоносных и ураноносных минеральных ассоциаций и окорудных метасоматитов. Юрьевское месторождение является подходящим объектом для изучения и сопоставления золотого и уранового орудения, поскольку последние локализованы в непосредственной близости относительно друг друга – в пределах одной Надеждо-Юрьевской тектоно-метасоматической и металлогенической зоны и в пределах одного Компанеевского (Юрьевского) рудного поля.

Цель статьи – выполнить геолого-генетическое сопоставление золотого оруденения малосульфидной золото-кварцевой с теллуридами формации и уранового оруденения альбититовой формации раннего протерозоя Юрьевского месторождения

Кировоградского мегаблока Украинского щита, показать черты их подобия и отличия в геолого-структурном положении, вещественном составе вмещающих пород, околорудных метасоматитов и руд, а также по изотопно-геохимическим характеристикам.

Геологическая позиция Юрьевского месторождения.

Как указывалось нами ранее [1] Юрьевское месторождение, по сути, представляет собой два самостоятельных объекта, разобщенных в пространстве и времени, а также относящиеся к различным генетическим типам.

Первый объект, известный как Восточно-Юрьевское месторождение золота, относится к малосульфидной, с теллуридами висмута и самородным золотом, золото-кварцевой формации [2]. Расположен он в восточном, висячем, боку Кировоградского разлома, в Марьевской системе оперяющих структур, на северо-востоке Компанеевского рудного поля. Время формирования золотого оруденения, определенное по изотопно-свинцовым соотношениям в галените главной рудной ассоциации, составляет 2000 млн. лет (та же работа). Второй объект, Юрьевское месторождение урана альбититовой формации, представлен типичными полно проявленными хлорит-рибекит-феррибиотитовыми альбититами, содержащими браннерит и уранинит. Урановое оруденение находится в западном, лежащем боку Кировоградского разлома (здесь этот разлом обычно называют Софиевско-Компанеевским), в основном в Суловской системе нарушений, и относится к юго-западным флангам рудного поля. Изотопный возраст его, определенный U-Pb методом по циркону, составляет 1750 ± 50 млн. лет [3]. Что же касается возрастного несоответствия золоторудной и урановой минерализации, на которую обращают внимание В.И. Казанский и др. [16], то в пределах Кировоградской зоны, наряду с Восточно-Юрьевским месторождением золота, нами также выявлены и описаны более поздние проявления самородного золота и золотоносного пирита в альбитизированных диафоритах Мичуринского и Севериновского месторождений урана [9].

Относительно внутриблоковой гранитно-купольной структуры, сложенной гранитоидными массивами новоукраинского и кировоградского комплексов, а также (севернее) Корсунь-Новомиргородским плутоном сложного состава, проявления золота можно рассматривать как внешнюю зону, урана – как внутреннюю в общей латеральной зональности. Золоторудное месторождение смещено на восток от Кировоградского разлома в сторону Приингульского синклинального прогиба. Месторождение урана, наоборот, тяготеет к краевой прикупольной области. Западной его, в частности, обнажается Бобринецкий массив порфировидных гранитов, изохронный возраст их, определенный U-Pb методом по циркону (карьер пгт. Бобринец), составляет 2026 ± 10 и 2026 ± 46 млн. лет [3, 4]. Пространственные взаимоотношения объектов показаны на схематическом разрезе этого сегмента коры (рис. 1.).

Отсюда и отличия литологической основы – исходно ритмичного песчано-глинистого с существенной мергелистой составляющей флиша. Гнейсам золоторудной части поля присущи тонкозернистые фации, относительное обогащение их графитом, существенная примесь в их разрезе карбонатной (мергелистой по В.Н. Кобзарю [5]) составляющей, трансформированной в скарноиды диопсид-амфибол-плагиоклазового с кальцитом состава. Гнейсы урановой части поля отличаются повышенной гранитизацией, в том числе обилием аплит-пегматоидной составляющей.

Рудовмещающая толща в обоих случаях включает в себя биотитовые и кордиерит-биотитовые (+ гранат, графит и сульфиды) гнейсы чечелевской свиты, частично мигматизированные, с аплит-пегматоидной лейкосомой, образующие западное крыло синклинали. Несмотря на некоторые литологические различия пород, различную степень их метаморфизма, от гранитизации до диафтореза, а также наличие признаков

наложенных процессов, включая железорудное скарнирование, золотоносное окварцевание и урановорудный щелочной метасоматоз, исходные породы несут изотопно-геохимическую (углерод, сера) "печать" принадлежности к единому стратиграфическому, литологическому и возрастному (раннепротерозойскому) уровню, описанному нами как гданцевско-чечелевский [6]. Изотопный возраст их, судя по цирконам в биотитовых гнейсах Кировоградской полосы, определен как 2500-2300 млн. лет [3].

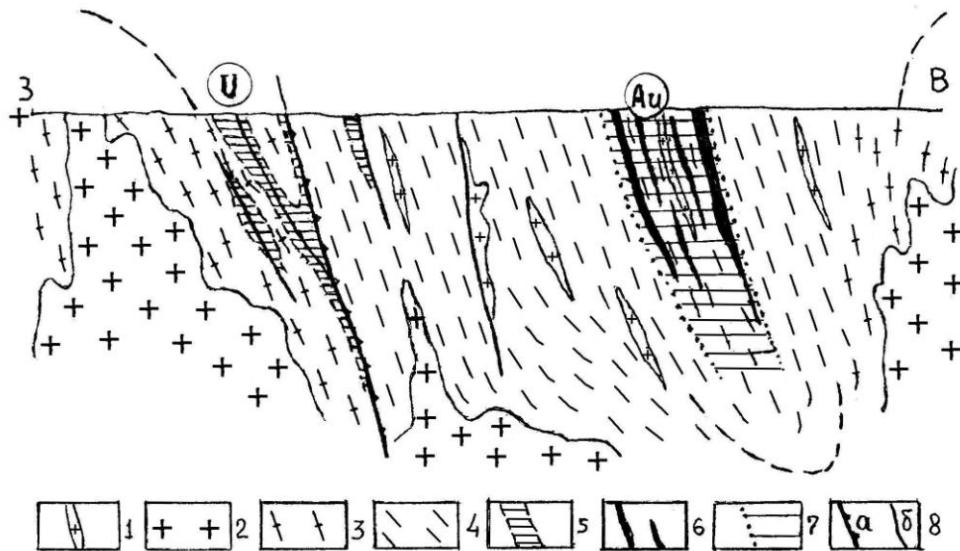


Рис. 1. Взаимоотношение Юрьевского (уран) и Восточно-Юрьевского (золото) месторождений (схематический разрез). По Ю.А. Фомину с использованием материалов ГПП «Кировгеология».

Обозначения к рис. 1.: 1. Аплит-пегматоидные граниты (жильная фация). 2. Гранитоиды кировоградской полосы. 3. Мигматиты. 4. Гнейсы биотитовые с кордиеритом, гранатом, графитом (метапелиты) + прослои скарноидов диопсид-актинолит-кальцитовых (метамергели); чечелевская свита раннего протерозоя. 5. Диафториты, натриево-карбонатные метасоматиты, урановые руды альбититовой формации. 6. Золоторудные тела малосульфидной с теллуридами золото-кварцевой формации. 7. Зона окварцевания с флюидизитами. 8. Тектонические нарушения: а) Кировоградская зона разлома; б) Оперяющие дизъюнктивы.

Принципиально подчеркнуть, что породы этого уровня с генетической точки зрения характеризуют резкое глобальное и региональное изменение условий седиментогенеза [7]. В глобальном масштабе это изменение газового состава атмосферы до существенно кислородного, соответственно – увеличение количества органики и широкое развитие сульфатредуцирующих бактерий. В региональном плане – сульфатредукция в полуизолированных и изолированных бассейнах лагунного типа с ограниченным доступом сульфатных вод, восстановительная обстановка осадкоотложения, обилие органики в илах. Сульфиды с изотопно-тяжелой серой в этих условиях могли образоваться в результате биогенного восстановления захороненных сульфатов на стадии диагенеза.

Следствием регионального метаморфизма пород исходного флиша в условиях амфиболитовой фации явилось образование мощных толщ гнейсов, обогащенных

графитом, сульфидами и акцессорными минералами (циркон, апатит, монацит). Метатерригенные породы, составляющие основу гнейсовых толщ, отличается повышенная металлоносность (U, Au, Th). Особенно обогащены U и Au, а также V, Co, Ni, Cu, Zn графитсодержащие гнейсы с сульфидной минерализацией, наличие которых вблизи изученных месторождений является характерной литолого-геохимической особенностью этого рудного района и имеет важнейшее генетическое и поисковое значение. Роль метамергелистых образований также велика с точки зрения формирования карбонатной составляющей урановорудной системы.

Особенности локализации и проявления золотого и уранового оруденения.

Важное отличие площадей распространения руд золота и урана также заключается в эпигенетической составляющей: в широком проявлении ранних, сингранитизационных, флюидизитов в пределах первых и предальбититовых диафторитов во вторых. Флюидизиты, как "кварцевая основа", явились наиболее масштабным "инъекционно-гидротермальным переотложением" SiO_2 , вероятно, при участии высококонцентрированных щелочно-кремниевых растворов [8, 9], именно в пределах золоторудных участков, тогда как за их пределами окварцевание носило характер локального метасоматического перераспределения кремнезема или тонкого прожилкования, связанного с прогрессивным региональным метаморфизмом либо с кремниевом-калиевым метасоматозом. С другой стороны, при сравнении золоторудной и урановой частей Юрьевского месторождения обнаруживается почти полное отсутствие в первой и широкое развитие во второй диафторитовых образований в типичном их проявлении. Указанная особенность вполне увязывается с представлениями [10] о проявлении диафтореза одновременно с хрупкими деформациями на этапе регрессивного дислокационного метаморфизма в ходе термической усадки купольных массивов гранитоидов, т.е. в процессе их остывания.

Таблица 1. Содержание золота и урана (г/т) в рудовмещающих породах и рудах Юрьевского месторождения на площадях распространения оруденения обоих типов [1].

Породы	Золотое оруденение			Урановое оруденение		
	n	Au	U	n	Au	U
Гнейсы, мигматиты, граниты	27	$\frac{<0.003-0.01}{0.004}$	$\frac{<2-6.0}{2.0}$	22	$\frac{0.003-0.01}{0.006}$	$\frac{3.5-45.6}{14.8}$
Окварцованные гнейсы, граниты	54	$\frac{0.003-0.15}{0.023}$	$\frac{<2-4.0}{1.6}$	4	$\frac{0.003-0.1}{0.034}$	$\frac{7.9-56.8}{22.1}$
То же золотоносных зон	5	$\frac{0.03-5.0}{1.266}$	$\frac{<2-2.0}{1.4}$	-	-	-
Диафторированные гнейсы, граниты	-	-	-	12	$\frac{0.003-0.03}{0.015}$	$\frac{<2-59.5}{21.9}$
Ощелоченные породы, альбититы	9	$\frac{<0.003-0.05}{0.013}$	$\frac{6.0-28.0}{13.4}$	16	$\frac{0.003-0.2}{0.022}$	$\frac{7.4-88.5}{36.5}$
Альбититы урановорудные	-	-	-	5	$\frac{0.01-0.1}{0.035}$	$\frac{167.4-3505.6}{1393.0}$

Примечание к таблице 1: золото определялось химико-спектральным, уран – рентгеноспектральным методами в Центральной лаборатории ГГП "Кировгеология". В числителе – вариации содержаний, в знаменателе – среднее значение.

По содержанию золота исходные образования обоих участков почти не отличаются (при общем несколько повышенном количестве); концентрация же урана в поле развития альбититов существенно выше без видимого минерального изменения эдукта (табл. 1). Окварцевание, как с участием флюидизитов, так и без них, сопровождается увеличением (в среднем в 5-6 раз) золотоносности, связанным с рециклированием золота вмещающих пород. Зараженность ураном (при повышенном

количестве золота) альбититового поля сохраняется практически во всех породах, включая окварцованные, диафторированные и альбитизированные разности. Золоторудному полю присуще низкое содержание урана, исключение составляют проявления щелочных процессов ограниченного масштаба.

Промышленные концентрации золота и урана пространственно не совмещаются. Первые обычно связаны с участками проявления в гнейсах лейкосомы и флюидизитов, последующего катаклаза и перекристаллизации кварца, а также локальной, на микроуровне, околорудной калишпат – анкерит – слюдистой с пиритом минерализацией [2]. Вторые локализованы в местах совмещения альбититов как с предшествовавшими им хрупкими деформациями и диафторитами, так и наложенной на альбититы продуктивной альбит-гематит-карбонат-рибекитовой ассоциацией [3]. Иначе говоря, указанные структурно-вещественные образования формируют структурную основу и благоприятную среду для залежей руд золота и урана.

Стадийность золоторудного процесса. Детализация Восточно-Юрьевского золоторудного участка (разрез скважин 3532-3549) демонстрирует дискретный многоступенчатый характер функционирования рудообразующей флюидной системы (рис. 2. [11]). Важнейшей особенностью оруденения, исходя из формационной его принадлежности, является постоянное и очень широкое развитие в рудных частях разрезов гидротермально-метасоматического кварца нескольких генераций, который служит основой и чаще всего матрицей золоторудной минерализации. Собственно золоторудная гидротермальная часть процесса включает в себя, как минимум, три ступени (стадии), в течение которых сформировались главные минеральные ассоциации (или, возможно, группы ассоциаций), последовательно: кварц-пирит-арсенопиритовая с леллингитом, пирротин-халькопирит-сфалеритовая и золото-висмут-галенитовая с теллуридами висмута [12, 14].

Ранний кварц пегматоидной лейкосомы с пневматолито-гидротермальными изменениями или жильных флюидизитов формирует исходную кварцевую основу. Начальная (ранняя) гидротермально-метасоматическая его рекристаллизация, не нарушая структурной целостности первичных образований и оставляя контакты "сухими", фиксирует первичное накопление золота (от фонового до 0.05 г/т) в условиях снижения температуры от 225 до 205 °C (верхний тренд).

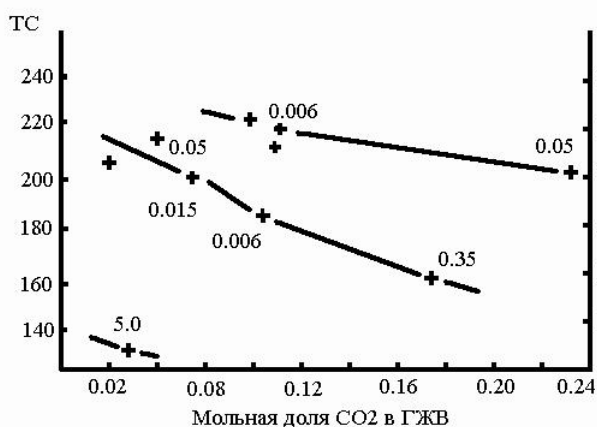


Рис. 2. Тренды зависимости в системе: температура гомогенизации газовой-жидкой включений, мольная доля двуокиси углерода во включениях (мг/т) и содержание золота (цифры около точек, г/т) в кварце Восточно-Юрьевского месторождения золота.

Следующая фаза процесса устойчиво отличается от предыдущей значительно большей реакционной активностью новообразованного кварца с выходом последнего за пределы структурной основы (при сохранении последней в виде реликтов), а также появлением на микроуровне околорудных тонкозернистых метасоматических оторочек. Оторочки состоят из калишпата (адуляра), альбита, кварца, анкерита, слюд (мусковита, флогопита и феррибиотита), а также пирита и рассматриваются нами как околорудные [2]. В таких агрегатах возрастает отношение $K_2O:Na_2O$ и содержание Fe. По своему составу феррибиотит-адуляр-анкеритовые

метасоматиты похожие на классические гумбеиты [13] и фактически "открывают" гидротермально-метасоматический золоторудный процесс. Тренд этой фазы, непосредственно предрудной, сопровождается неравномерным увеличением содержания золота (до 0.35 г/т) в температурном диапазоне 215-160 °С. Скачкообразное повышение температуры и такое же резкое падение парциального давления CO₂, произошедшее в период между этими двумя фазами минералообразующего процесса свидетельствует о нарушении равновесия в системе, т.е. о локальном проявлении тектонических деформаций. С учетом термобарогеохимических исследований [14] эти фазы можно увязать, хотя и с некоторой долей условности, с первой и отчасти со второй стадиями (степенями), упомянутыми выше.

Завершается процесс становлением рудных образований, в которых, наряду с особенностями, присущими второй фазе, проявлена золото-сульфидная минерализация с самородным золотом и разнообразными сульфидами, причем пирит, что важно отметить, представлен кристаллическими формами различного габитуса. Эти образования с промышленной концентрацией золота (5 г/т), возможно, обозначают новый тренд, для низкотемпературных условий (125 °С) и с очередным падением в системе мольной доли двуокиси углерода. Последнее согласуется с фактически установленным проявлением новых, непосредственно предшествующих отложению продуктивной золото-сульфидной (с самородным золотом) ассоциации (или ассоциаций), локальных хрупких деформаций.

Стадийность урановорудного процесса. Детализацию Юрьевского месторождения урана приведём на основании опубликованных данных [3], а также собственных материалов, включая и петрографические наблюдения. Урановое оруденение здесь образует крупную линзообразную залежь в оперяющей трещинно-катакlastической структуре широтного простирания, субсогласной с вмещающей гнейсовой толщей. Эта структура, изгибаясь, переходит (с востока на запад) от Приингульской синклинали к куполовидному антиклинальному поднятию. Протяженность рудной зоны составляет около 1 км, вертикальный размах оруденения, судя по скважине 2042, также достигает 1 км. В частности, в апогнейсовом альбитите на глубине 967 м зафиксировано содержание урана 3506 г/т. Основная масса руд связана с гематит-карбонат-рибекитовыми альбититами, минералы урана представлены браннеритом и продуктами его окисления, уранинитом, реже встречаются настуран, коффинит и вторичные силикаты урана.

В качестве иллюстрации урановорудного процесса приведём фрагмент типичного для Юрьевского месторождения минералого-петрографического с элементами геохимии перехода по гнейсам (скв. 2042, глубина 206-967 м):

1. Эдукт – гнейсы биотит-кордиеритовые с графитом, иногда роговой обманкой + кварц, плагиоклаз, магнетит, акцессорные апатит, циркон, сфен, монацит. В переменных количествах постоянно присутствует поздний микроклин (по плагиоклазу), редко в ассоциации с мирмекитовым кварцем и мусковитом (по биотиту).

2. Минералы диафтореза зеленосланцевой фации также постоянны, количество их зависит от интенсивности предальбититового катаклаза. Представлены они хлоритом (пеннин), актинолитом, мелкозернистым или землистым эпидотом-клиноцоизитом, гематитом, альбитом-олигоклазом, а также примесью кальцита, пирита, лейкоксена.

3. Альбититы, состоят на 80-85 % из альбита двух модификаций – альбита-1 (по плагиоклазам) и шахматного альбита (по микроклину). Кроме того, в них присутствуют темноцветные минералы двух групп. К первой группе отнесены рециклированные хлорит (рипидолит) и эпидот-клиноцоизит (кристаллические формы), ко второй – щелочные амфиболы (рибекит и глаукофан), редко эгирин. Акцессорные апатит, циркон, монацит, сфен, ортит (?) образуют укрупненные кристаллики. Отмечаются примесь кальцита и пирита, а также минералы урана (браннерит и уранинит). В участках меньшего проявления метасоматоза обычно присутствует реликтовый микроклин-пертит.

4. Рудная ассоциация развита локально в участках внутриальбититового катаклаза и представлена альбитом-2, кварцем, железистыми минералами – феррибиотитом, гематитом (магнетитом), анкеритом, железистым кальцитом, пиритом и прожилково-вкрапленной урановой минерализацией.

5. Пострудная ассоциация представлена жильными образованиями кварц-кальцит - хлорит-гирсолудистого с пиритом состава.

Таким образом, в плане минеральных парагенезисов урановые руды, околорудные альбититы и вмещающие их породы Юрьевского месторождения при существенном гнейсовом составе эдукта практически не отличаются от таковых, например, Севериновского месторождения, где эдукт в основном мигматитовый.

Выдержаны и тенденции накопления в рудной зоне урана и свинца (в основном за счет радиогенной добавки), также и изменения соотношения изотопов последнего (та же скважина, табл. 2.). Что же касается тория, то неравномерность его распределения в системе вмещающие породы – околорудные метасоматиты – руды выходит за пределы урановорудного процесса. Это связано с первично дифференцированной ториеносностью эдукта, обусловленной неравномерным распределением акцессорных минералов (монацита и циркона) в исходном флише [15].

Таблица 2. Содержание урана, тория и свинца (г/т), а также изотопов свинца (%) в рудовмещающих породах и рудах скважины 2042 Юрьевского месторождения урана.

Выборка	Число проб	U		Th		Pb	
		пределы	среднее	пределы	среднее	пределы	среднее
1	2	20,0-20,2	20,1	11,7-12,5	12,1	25-32	28,5
2	12	1,0-40,2	19,5	6,8-72,1	19,5	15-56	26,2
3	13	9,8-41,1	24,3	3,1-18,8	12,0	16-60	30,5
4	18	10,4-56,8	28,6	1,0-81,4	23,4	6-55	24,0
5	8	59,5-167,4	95,2	7,6-38,9	17,1	31-134	54,9
6	8	355-3506	1230,9	17,2-111,7	51,8	105-1247	408,8

Выборка (n)	Pb ²⁰⁶		Pb ²⁰⁷		Pb ²⁰⁸		Pb ²⁰⁴	
	пределы	среднее	пределы	среднее	пределы	среднее	пределы	среднее
1 (2)	26,2-27,3	26,8	19,5-21,0	20,3	51,4-52,0	51,7	1,2-1,3	1,2
2 (12)	26,6-28,9	27,5	18,6-21,4	20,3	49,5-53,1	51,0	1,0-1,3	1,2
3 (13)	26,4-37,8	30,4	16,5-21,7	19,8	41,7-51,4	48,7	0,8-1,4	1,1
4 (18)	29,5-67,5	43,4	12,6-21,4	16,9	17,9-49,1	38,7	0,5-1,3	1,0
5 (8)	53,9-83,9	69,2	10,1-16,6	13,1	5,5-28,2	17,0	0,3-1,2	0,7
6 (8)	60,4-87,6	81,2	9,5-12,9	10,5	2,5-27,3	7,8	0,2-0,9	0,5

Примечание: 1. Гнейсы. 2. Гнейсы и граниты диафторированные, диафториты. 3. Гнейсы и граниты ошеложенные, альбитизированные. 4. Альбититы безрудные. 5. Альбититы слаборудные. 6. Альбититы рудные.

Температура формирования золотого и уранового оруденения Юрьевского месторождения, определенная термобарогеохимически [1], имеет близкие значения. Гомогенизация флюидных включений в кварце золоторудного поля происходит в

диапазоне температур 400-110°C, в кварце, альбите и карбонатах урановорудного поля – при температурах 430-125 °C. Непосредственно руды золота и урана формировались в температурных интервалах 240-165 и 315-200 °C соответственно. С одной стороны, рудные процессы протекали на разном удалении от единого источника энергии, но, с другой, их разделяет существенный возрастной интервал (~ 200 млн. лет).

Генетические особенности золотого и уранового оруденения на основании изотопно-геохимических данных. Изотопно-геохимическое сравнение золоторудной части Юрьевского месторождения с урановорудными объектами Кировоградской тектоно-метасоматической зоны (включая урановую Юрьевку), данное в таблице 3, показывает идентичность вмещающих пород при существенном различии рудных образований. Это вполне естественно, если учесть принадлежность эдукта к единому литолого-стратиграфическому уровню, но принципиально различный генезис руд.

Таблица 3. Изотопно-геохимическое сравнение Восточно-Юрьевского месторождения золота и урановорудных альбититов Кировоградской зоны

Измеряемые параметры	Золото		Уран	
	Количество определений	Вариации	Количество определений	Вариации
Углерод в породах, рудах				
количество, %	35	0...0,90	67	0,01...1,64
$\delta^{13}\text{C}$, ‰	18	-20,9...-12,0	45	-18,0...-3,2
Графит				
количество, %	5	0,13...2,39	3	0,01...0,04
$\delta^{13}\text{C}$, ‰	5	-25,9...-20,9	3	-23,0...-16,0
Сульфиды $\delta^{34}\text{S}$, ‰	28	-0,4...+9,8	113	-20,3...+9,7
Карбонаты				
$\delta^{13}\text{C}$, ‰	2	-14,0	70	-13,5...-0,4
$\delta^{18}\text{O}$, ‰	2	+13,9...+18,7	70	+8,0...+27,5
Кварц. $\delta^{18}\text{O}$, ‰	10	+9,1...+13,5	8	+4,7...+10,8
Олигоклаз $\delta^{18}\text{O}$, ‰		-	4	+7,6...+8,6
Микроклин $\delta^{18}\text{O}$, ‰	3	+8,1...+13,2	10	+5,2...+8,7
Альбит $\delta^{18}\text{O}$, ‰		-	4	+3,5...+8,9
Вода ГЖВ				
количество, мг/г	11	0,12...0,42	10	0,4...4,8
δD , ‰	12	-83...-41	10	-81...-38
$\delta^{18}\text{O}$, ‰	11	-7,8...+0,4	10	-4,9...+10,0
CO₂ ГЖВ				
количество, мг/г	11	0,02...0,22		-
$\delta^{13}\text{C}$, ‰	12	-18,1...-7,3		-
$\delta^{18}\text{O}$, ‰	12	+11,7...+28,2		-

Установленная для Юрьевского месторождения урана тенденция к смещению соотношения изотопов сульфидной серы в пользу легкого изотопа (^{32}S) в системе: рудовмещающие породы – диафториты – альбититы – руды носит общий характер для урановых месторождений альбититовой формации, хотя и проявляется по-разному. Объясняется она многократным переотложением исходного пирита в обстановке повышения фугитивности кислорода щелочных метасоматических растворов [3, 21, 73]. Причем отрицательные экстремальные значения $\delta^{34}\text{S}$ присущи как альбитизированным разностям пород (до -15,8 ‰) и альбититам безрудным (до -20,3 ‰), так и альбититам

© Фомин Ю. А., Заборовская Л. П., Кравчук З. Н. ГЕОЛОГО-ГЕНЕТИЧЕСКОЕ СОПОСТАВЛЕНИЕ РУД ЗОЛОТА И УРАНА ЮРЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КИРОВОГРАДСКОГО МЕГАБЛОКА (УКРАИНСКИЙ ЦИТ)

рудным (до -19,1 ‰). Т.е. этот процесс, в общем, не зависит от ураноносности альбититов, он присущ именно альбитизации.

Таким образом, учитывая приведенные данные табл. 3, именно при участии окислительных растворов происходило обычное изотопное фракционирование серы [26] между сульфатом Ba (и отчасти Sr) с обогащением его тяжелым изотопом ^{34}S и сульфидами (пиритом) с относительным накоплением в них легкого изотопа ^{32}S . Иначе говоря, щелочной (натриево-карбонатный) метасоматоз, который привел к формированию альбититов, послужил причиной для интенсивного фракционирования изотопов серы с появлением, наряду с сульфидами, также сульфатной ее формы в виде барита. В этом и заключается принципиальное отличие эволюции изотопного состава серы в урановой системе от золоторудного процесса, что показано на примере Компанеевского рудного поля при сравнении урановой и золоторудной его частей (рис. 3). В золоторудном процессе, которому присущ восстановительный характер, в отличие от окислительных урановых систем, сульфиды последовательно обогащаются тяжёлыми изотопами.

Изотопно-геохимические исследования имеют важнейшее значение для выявления признаков глубинности вещества в рудных зонах, хотя такого рода интерпретация изотопных данных требует объективности и конкретности выводов, в частности в таких регионах, как Кировоградский блок. Сказанное особенно актуально в связи с вызвавшей значительный интерес (даже ставшей модной) идеи выделения «Кировоградского рудного района как палеопротерозойского центра коро-мантийного интрузивного магматизма и рудообразования» [16]. При этом положенные в основу такого выделения геологические характеристики сами по себе воспринимаются позитивно и вполне обсуждаемы.

К ним относятся контрастное сочетание и дискретное проявление базитового и гранитоидного магматизма; внедрение анортозитов и гранитов рапакиви после формирования гидротермально-метасоматических месторождений золота и урана; пространственная связь поверхностных структур и рудных образований с локальными неоднородностями коры и раздела Мохо (по геофизическим данным); пространственное совмещение и унаследованное развитие разных этапов геологической и металлогенической эволюции. Однако, правильно ли исходя из таких, достаточно общих, положений делать вывод, что урановорудные альбититы генетически связаны с «генерацией специализированных на уран мантийных флюидных потоков» и что источником урана в этих месторождениях являются «мантийные рудогенные компоненты» (Г.А. Калашник, 2013)?

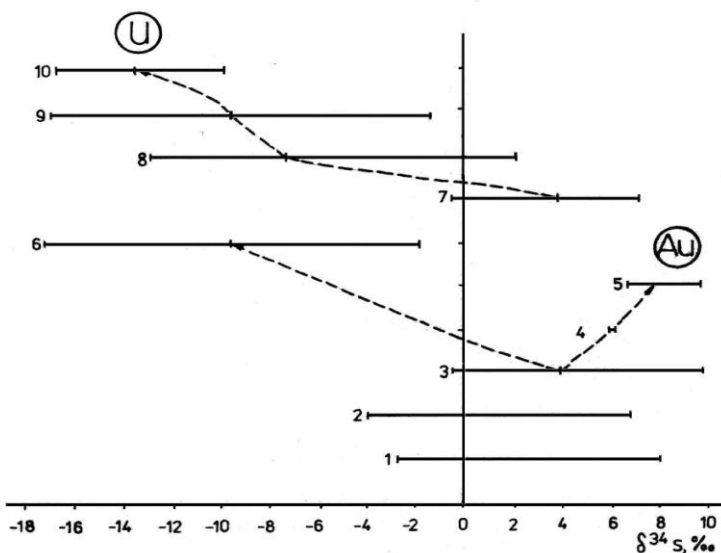


Рис. 3. Изотопное сравнение серы сульфидов Компанеевского рудного поля (золото и уран).

1. Пирит и пирротин гданцевской свиты.
2. Пирит и пирротин глееватской свиты.
- 3-6. Сульфиды Восточно-Юрьевского месторождения Au: 3 – пирит окварцованных гнейсов и гранитов; 4 – пирротин в зальбандах жил кварца; 5 – арсенопирит золотоносных зон; 6 – пирит альбититов.
- 7-10. Пирит Юрьевского месторождения U: 7 – диафторированных гнейсов и гранитов; 8 – альбитизированных пород; 9 – альбититов безрудных; 10 – урановых руд.

На урановых месторождениях Кировоградской тектоно-метасоматической зоны нами установлено, по существу, два изотопно-минералогических признака их «глубинности» [3]. Это – наличие в зонах карбонатов с гомогенным изотопным составом кислорода, углерода и пирита со значениями $\delta^{34}\text{S}$, близкими к метеоритному стандарту. Весьма важным является тот факт, что такие карбонаты и пириты установлены совместно, как в зонах предрудного диафтореза, так и в составе главной продуктивной ассоциации богатых ураном альбититов. В обоих случаях они пространственно связаны с участками трещинно-катакластических проявлений. Среди карбонатов это, соответственно, кальцит-2 ($\delta^{13}\text{C} = -7,6...-7,0\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O} = 11,0...14,7\text{‰}$) и анкерит-кальцит-6 ($\delta^{13}\text{C} = -7,9...-6,5\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O} = 8,1...12,6\text{‰}$). Значения $\delta^{34}\text{S}$ соответствующих «глубинных» пиритов составляют $-1,0...+3,3\text{‰}$.

При этом, участки диафтореза с проявлениями глубинной минерализации являются перспективными на поиски локальных концентраций золота, что хорошо иллюстрируется рис. 4., тогда как обнаружение таких минералов в составе продуктивной ассоциации альбититов служит вероятным указателем богатых урановых руд. Что же касается малосульфидных золото-кварцевых руд Восточно-Юрьевского участка, то в них изотопные признаки глубинности зон не выявлены.

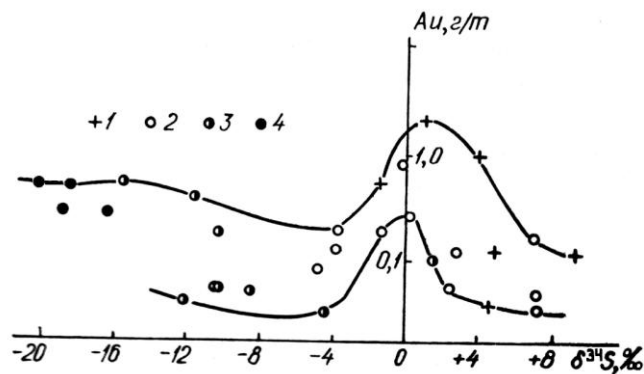


Рис. 4. Зависимость между изотопным составом серы и содержанием золота в пирите.

Система: руды – диафториты – альбититы Севериновского месторождения урана.

Пирит: 1 – диафторитованных мигматитов, диафторитов; 2 – альбитизированных диафторитов;

3 – альбититов, урановых руд; 4 – послеальбититовых жил.

Вместе с тем, в обеих системах (урановорудной и золоторудной) установлены многочисленные минералого-геохимические (в том числе изотопные) признаки неоднократного рециклирования вещества (кварца, полевых шпатов, слюд, графита и, особенно, карбонатов и пирита). При этом наблюдается отчётливая унаследованность состава минералов в рядах, отражающих последовательность процессов минералообразования: исходные породы – дорудные и околорудные их преобразования – руды. Графическая зависимость между содержанием золота в пирите и изотопным составом серы в нем (рис. 4) как раз демонстрирует, с одной стороны, общую тенденцию изменения состава пиритов в процессе их рециклирования в указанной системе, с другой же – преимущественное накопление золота пиритами диафторитов со значениями $\delta^{34}\text{S}$, близкими к метеоритному стандарту, т.е. возможный его привнос в зоны хрупких деформаций.

Настоятельно подчеркнём, что, говоря о возможности поступления в тектоно-метасоматические зоны глубинного вещества, мы отнюдь не утверждаем мантийную природу такого вещества, но предполагаем его связь с более глубокими, по сравнению с

раннепротерозойскими гнейсовыми толщами, частями коры, в частности, возможно, с аналогами архейских метавулканитов, слагающих золотоносные зеленокаменные структуры Среднего Приднестровья. Источником материала при формировании металлоносного флиша (затем трансформированного в условиях регионального метаморфизма амфиболитовой фации в гнейсовый эдукт) в прогибах Кировоградского блока, собственно, и явились породы пенепленизированных и затем погребенных выступов архейского основания. Именно такая связь подтверждается нашими детальными геохимическими и изотопными исследованиями [9].

Основу водосодержащего флюида минералообразующих систем составляют метеорные и формационные воды, которые отличаются изотопным составом кислорода в зависимости от степени их консервации. Поровые, или формационные, флюиды содержат повышенное количество тяжёлого изотопа ^{18}O в воде: $+6,3 \dots +0,5\%$. В частности именно эти флюиды вмещают наибольшее количество подвижных (уранил-карбонатных) форм урана. Максимальное изотопное облегчение ($-0,3 \dots -9,0\%$) присуще метеорной воде флюидов, которые фильтруют в ослабленных (открытых) зонах. В участках, где растворы смешиваются, вода имеет промежуточные значения $\delta^{18}\text{O}$ ($-2,0 \dots +4,1\%$).

Наиболее тяжелую по кислороду воду ($\delta^{18}\text{O} +10,0 \dots +8,6\%$) имеют реликтовые флюиды, законсервированные в зонах ультраметаморфизма. Так, в одном образце калиевого полевого шпата нами, действительно, установлена вода, которая по кислороду и водороду отнесена к магматогенной или метаморфогенной, но источником такой воды вполне могли быть вмещающие породы, испытавшие ультраметаморфическое плавление. Температура образования калишпата (ортоклаза?), рассчитанная по соотношению изотопного состава кислорода воды включений и матрицы, равна $680\text{--}740^\circ\text{C}$.

Выводы

Золотое и урановое оруденение Юрьевского месторождения, как и Кировоградской зоны, в полной мере может рассматриваться как полигенное, поскольку все проявленные в названных пределах процессы причастны к единому циклу рудогенеза. Начиная с седиментогенеза в восстановительных условиях полуизолированных лагун, последующего прогрессивного метаморфизма и гранитизации углеродистых пород и заканчивая разновозрастными эпитермальными рудными системами, все они образуют единую причинно-следственную цепь геологических событий.

В качестве источника энергии, «питающей» рудные системы принимаем сложные магматические очаги купольного типа центральной части блока, в первую очередь те из них, которые реализовались в гранитоидные массивы Новоукраинского и Кировоградского комплексов, т.е. по сути мантийно-коровый «тепловой поток». Прогрессивный этап метаморфизма окончательно сформировал благоприятную геологическую среду, несущую необходимую металлическую нагрузку. Инверсия ортоклаза в микроклин (в температурном интервале $450\text{--}500^\circ\text{C}$), генетически связанная с широко распространённым постгранитизационным кремниево-калиевым метасоматозом (характерным для щитов «калиевым взрывом»), явилась началом регрессивных процессов и репером выделения водосодержащего флюида. На периферии очага произошло многостадийное (в различных формах) окварцевание, завершившееся образованием из высококонцентрированных щелочно-кремниевых растворов флюидизитов. Последние явились кварцевой основой и способствовали заложению структурного плана будущих золоторудных систем, а также, вероятно, обусловили процесс мобилизации натрия для урановых. В период регрессивного метаморфизма в остывающей части сегмента коры пластические деформации сменились хрупкими, что сопровождалось диафторезом пород. Диафториты сыграли важнейшую роль в

накопленні урана в виді мобільних уранил-карбонатних форм і становленні структурної основи урановорудних систем. Іменно в сторону падіння тиску, пов'язаного з відкриттям тріщин контракції, і мігрували обогащенні натрієм розчини.

Послідовальне остигання осередку привело до такого ж послідовального і зонального виникненню золоторудної і уранової систем, функціонувалих в режимі дискретно проявляючихся гідротермально-метасоматических процесів в приблизно однаковому діапазоні температур 450-100°C. Температурний інтервал власне рудного процесу був значно вже: 245-160 °C для золота і 300-180 °C для урана. Основу флюїда, судячи по ізотопному складу кисню і водню, складала одна і та ж вода, яка в процесі міграції набула властивостей метеорної і яка в певних умовах могла консервуватися, накоплюючись в виді формаційних (або порових) розчинів. При цьому безпосередньо в рудних системах умови рудоотложення змінювалися від переважно відновлювальних (в золоторудних) до різко окислювальних (в уранових). Змінився і тип метасоматоза: кремнієво-калієвий золоторудних систем яскраво вираженим натрієво-щелочним уранових.

Джерелом речовини, як рудного (золота, урана і інших металів), так і мінералізаторів (серу і вуглецю), а також водосодержащих флюїдів, в основному, були гнейсові товщі чечелевської свити, в тому числі і графітсодержащие. Терригенні відклади золотоносного і ураноносного фліша пережили регіональний метаморфізм амфіболітової фації, ультраметаморфізм (гранітизацію) і, нарешті, глибокий (вплоть до зеленосланцевої фації) діафорез.

Відносно золота, є всі підстави говорити також і про глибокий (зовсім не обов'язково мантії) джерело, а саме про формування в ділянках глибокої проникності зон золотоносних діафоритів. Ми повністю допускаємо приток в ході такої складної геологічної історії і метеорних вод, включаючи розчини глибокої циркуляції, що обґрунтовується нашими ізотопними дослідженнями. Але фактів, що підтверджують участь в рудообразующих системах ювенильних вод, у нас немає. Основними формами місцевого переносу елементів, т.е. їх міграції безпосередньо в рудних зонах, на нашу думку, були: для золота – гідросульфідні, для урана – уранил-карбонатні комплекси.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фомин Ю.А.* Температура формирования золотого и уранового оруденения Юрьевского месторождения (Украинский щит) / Ю.А. Фомин, Е.Е. Лазаренко // Доп. НАН України. – 2009. – № 7. – С.114-120.
2. *Фомин Ю.А.* Восточно-Юрьевское месторождение золота / Ю.А. Фомин // Минерал. журн. – 1999. – 21. – №4. – С.32-44.
3. *Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины* / Отв. ред. Белевцев Я.Н., Коваль В.Б. // Киев: Наук. Думка, 1995. – 396 с.
4. *Cuney M.* Petrological and Geochronological Peculiarities of Novoukrainka Massif Rocks and Age Problem of Uranium Mineralization of the Kirovograd Megablock of the Ukrainian Shield / M. Cuney, M.P. Shcherbak., A.V. Emetz., K.V. Petrychenko., S. Sinelu // Минерал. журн. – 2008. – 30, № 2. – С. 5-16.
5. *Кобзарь В.Н.* Нижнепротерозойское осадконакопление и вопросы металлогении центральной части Украинского щита / В.Н. Кобзарь. – Киев: Наук. Думка, 1981. – 104 с.
6. *Фомин Ю.А.* Изотопный состав углерода и серы раннепротерозойских пород центральной части Украинского щита / Ю.А. Фомин, Ю.Н. Демихов // Доп. НАН України. – 2008. – № 7. – С. 123-129.

7. Коржнев М. Н. Эволюция условий накопления пород криворожской серии по геохимическим и изотопным данным / М. Н. Коржнев, Ю. А. Фомин // Геол. журн. – 1992. – №3. – С.93-99.
8. Иванкин П. Ф. Методика изучения рудоносных структур в терригенных толщах / П. Ф. Иванкин, Н. И. Назаров. – Москва: Недра, 1988. – 254с.
9. Фомин Ю.А. Генетическое соотношение золотого и уранового оруденения Кировоградской тектоно-метасоматической зоны. / Ю.А. Фомин // Геохімія та екологія. – 2006. - Вип. 12. – С. 11-18.
10. Комаров А.Н. Редкометалльные тектоно-метасоматические зоны Украинского щита. / А.Н. Комаров, Л.А. Черкашин. – Киев: Наук. думка, 1991. – 180 с.
11. Фомин Ю.А. Дискретность отложения золота на Восточно-Юрьевском месторождении (Украинский щит) / Ю.А. Фомин, Ю.Н. Демихов // Доп. НАН України. – 2006. – №3. – С. 126-131.
12. Фомин Ю.А. Рудные минералы Восточно-Юрьевского месторождения золота (Украинский щит) / Ю.А. Фомин, Шестаков Ю.П., Заборовская Л.П., Е.Е. Лазаренко, С.Н.Бондаренко, И.Н.Бондаренко // Минерал. журн. – 2003. – 25. – №4. – С. 102-108.
13. Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов / В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях // М.: Изд-во АН СССР. – 1955. – С. 332-452.
14. Фомин Ю.А. Рудные минералы Юрьевского месторождения золота / Ю.А. Фомин., Л.П. Заборовская., Е.Е. Лазаренко // Доп. НАН України. – 2004. – №2. – С.142-146.
15. Фомин Ю.А. Торий в урановорудных альбититах Кировоградского мегаблока // Збірник наукових праць ІГНС НАН України. – Київ, 2013. – Вип. 22. – С. 144-160.
16. Казанский В.И. Глубинное строение Кировоградского полиметалльного рудного района (Украинский щит): корреляция геологических и сейсмических данных / В.И. Казанский, О.Ф. Макивчук, Н.И. Попов. и др. // Геол. рудн. месторожд. – 2012. – 54, №1. – С. 22.

REFERENCES

1. Yu. Fomin, E. Lazarenko (2009). Temperatura formirovaniya zolotogo i uranovogo orudeneniya Yurievskogo mestorozhdeniya (Ukrainskiy shchit) [The temperature of formation of gold and uranium mineralization of Yurievskoye deposit (Ukrainian shield)]. Dopovidi NAN Ukraini. – Reports of Sciences Academy of Ukraine, 7, 114-120 [in Russian].
2. Yu. Fomin (1999). Vostochno-Yurievskoe mestorozhdenie zolota [East Yurievskoye gold deposit]. Mineral. журн. – Mineral. Journ. Vol. 21, 4, 32-44 [in Russian].
3. Ya. Belevcev, V. Koval (Eds.) (1995). Geneticheskie tipy i zakonomernosti razmespchyeniya uranovykh mestorojdeniy Ukrainy [Genetic types and laws of distribution of uranium deposits in Ukraine]. Kiev: Nauk. Dumka [in Russian].
4. M. Cuney, M. Shcherbak, A. Emetz, K. Petrychenko, S. Sinelu (2008). Petrological and geochronological peculiarities of Novoukrainka massif rocks and age problem of uranium mineralization of the Kirovograd megablock of the Ukrainian Shield. – Mineral. zhurn. – Mineral. Journ. Vol. 30, 2, 5-16. [in English].
5. V. Kobzar (1981) Nizhneproterozoyskoe osadkonakoplenie i voprosy metallogenii centralnoy chasti Ukrainskogo shchita [Lower Proterozoic sedimentation and issues of metallogeny of the central part of the Ukrainian shield]. Kiev: Nauk. Dumka [in Russian]
6. Yu. Fomin (2008) Izotopnyy sostav ugleroda i sery ranneproterozoyskih porod centralnoy chasti Ukrainskogo shchita [The isotopic composition of carbon and sulfur of Early Proterozoic rocks of the central part of the Ukrainian shield]. Dopovidi NAN Ukraini. – Reports of Sciences Academy of Ukraine, 7, 123-129 [in Russian].
7. M. Korzhnev, Yu. Fomin (1992). Evolyuciya usloviy nakopleniya porod krivorojskoy serii po geohimicheskim i izotopnym dannym [The evolution of the conditions of accumulation of Krivoy Rog rocks according to their geochemical and isotopic data]. Geol. zhurn. – Geol. Journ. 3, 93-99 [in Russian].
8. P. Ivankin, N. Nazarova (1988). Metodika izucheniya rudonosnykh struktur v terrigennykh tolshchah [Methods of study of ore-bearing structures in clastic strata]. M: Nedra [in Russian].

© Фомин Ю. А., Заборовская Л. П., Кравчук З. Н. ГЕОЛОГО-ГЕНЕТИЧЕСКОЕ СОПОСТАВЛЕНИЕ РУД ЗОЛОТА И УРАНА ЮРЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КИРОВОГРАДСКОГО МЕГАБЛОКА (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

9. Yu. Fomin. (2006) Geneticheskoe sootnoshenie zolotogo i uranovogo orudneniya Kirovogradskoy tektono-metasomaticheskoy zony. [The genetic relationship of gold and uranium mineralization of the Kirovohrad tectonic and metasomatic zone]. Geokhimiya ta ekologiya. – Geochemistry and Ecology, 12, 11-18 [in Russian].
10. A. Komarov, L. Cherkashin (1991). Redkometalnye tektono-metasomaticheskie zony Ukrainського shchita. [Rare-metal tectonic and metasomatic zones of the Ukrainian Shield]. Kiev: Nauk. dumka [in Russian]
11. Yu. Fomin, Yu. Demihov (2006). Diskretnost otlozheniya zolota na Vostochno-Yurevskom mestorojdenii (Ukrainskiy shchit). [Readability of gold deposition on the East Yurievskoye gold deposit (Ukrainian shield)]. Dopovidi NAN Ukraini. – Reports of Sciences Academy of Ukraine, 3, 126-131 [in Russian].
12. Yu. Fomin, Yu. Shestakov, L. Zaborovskaya, E. Lazarenko, S. Bondarenko, I. Bondarenko (2003). Rudnye mineraly Vostochno-Yurevskogo mestorojdeniya zolota (Ukrainskiy shchit). [Ore minerals of the East Yurievskoye gold deposit]. Mineral. zhurn. – Mineral. Journ. Vol.25, 4, 102-108 [in Russian].
13. D. Korzhinskiy (1955). Outline of metasomatic processes. The main problems in the study of magmatic ore deposits. A.G.Betehtin (Ed.); Moscow: AN SSSR [in Russian].
14. Yu. Fomin, L. Zaborovskaya, E. Lazarenko (2004). Rudnye mineral Yurievskogo mestorozhdeniya zolota. [Ore minerals of the Yurievskoye gold deposit]. Dopovidi NAN Ukraini. – Reports of Sciences Academy of Ukraine, 2, 142-146 [in Russian].
15. Yu. Fomin (2013) Toriy v uranovorudnyh albititah Kirovogradskogo megabloka. [Thorium in uranium ore albitites of the Kirovograd megablock]. Geokhimiya ta ekologiya – Geochemistry and ecology. Proceedings of the Institute of environmental Geochemistry, 22, 144-160 [in Russian].
16. V. Kazanskiy, O. Makivchuk, N. Popov (2012). Glubinnoe stroenie Kirovogradskogo polimetalnogo rudnogo rayona (Ukrainskiy shchit): korrelyaciya geologicheskikh i seismicheskikh dannyh. [Deep structure of the Kirovograd polymetallic ore district (Ukrainian shield): correlation of geological and seismic data]. Geologiya rudnyh mestorozhdenii. – Geology of Ore Deposits, Vol.54, 1, 22 [in Russian].

ГЕОЛОГО-ГЕНЕТИЧНЕ ПОРІВНЯННЯ РУД ЗОЛОТА І УРАНУ ЮРІВСЬКОГО РОДОВИЩА КІРОВОГРАДСЬКОГО МЕГАБЛОКУ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)

Фомін Ю. О., Заборовська Л. П., Кравчук З. М.

Фомін Ю. А. канд. г.-м. н., ст. н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України» yaf1941@gmail.com
Заборовська Л. П. м. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України» larisa-zaborovskaja@rambler.ru
Кравчук З. Н. пров. інж. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

Проведено геолого-структурне і генетичне зіставлення золотого зруденіння мало сульфідної, золото-кварцової з телуридами, формації і уранового зруденіння альбітитої формації раннього протерозою Юр'ївського родовища Кіровоградського мегаблоку Українського щита. Рудні об'єкти розташовані в рамках одного родовища (рудного поля) і пов'язані з еволюцією загального геолого-енергетичного джерела. Запропоновано схему послідовного і зонального виникнення золоторудної і уранової систем, які функціонували в режимі гідротермально-метасоматичних процесів, які проявляються дискретно. За даними ізотопно-геохімічних досліджень сірки, кисню, вуглецю показано, що до основних джерел речовини, як рудної (золота, урану та інших металів), так і мінералізаторів (сірки і вуглецю), а також водовмісних флюїдів відносяться, головним чином, гнейсові товщі, чечеліївської світи, в тому числі і графітовмісні.

Ключові слова: ранній протерозой, золото, уран, зруденіння, альбітитої формація, золото-кварцова малосульфідна формація, Український щит.

GEOLOGICAL-GENETIC COMPARISON OF THE GOLD AND URANIUM ORES OF YURIEVSKOYE DEPOSIT OF KIROVOGRADSKY MEGABLOCK (UKRAINIAN SHIELD)

Yu. Fomin, L. Zaborovskaya, Z. Kravchuk

Yu. Fomin Ph. D. (Geol.), *Senior Researcher*, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine».

L. Zaborovskaya Junior Researcher SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine». larisa-zaborovskaja@rambler.ru

Z. Kravchuk Engineer, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine».

A geological and structural and genetic comparison of low-sulfide gold with tellurides mineralization of the gold-quartz formation and uranium mineralization of albitite formation of Early Proterozoic of the Yurievskoe deposit of the Kirovograd megablock of Ukrainian shield is conducted. Ore sites are located within the same ore field and are connected with the evolution of the general geological and energy source. A scheme of consecutive and zonal emergence of gold and uranium systems is proposed. These systems functioned in a mode of hydrothermal-metasomatic processes, manifesting discretely. According to isotopic geochemical studies of sulfur, oxygen, carbon, primary source of the material as ore (gold, uranium and other metals) and mineralizer (sulfur and carbon), as well as water-based fluids were mainly gneiss thickness of the Checheleevskaya suite.

Keywords: *Early Proterozoic, gold, uranium, mineralization, albitite formation, low-sulphide gold-quartz formation, Ukrainian Shield.*

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

Збірника наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища

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

Рукописи приймаються обсягом 15-17 сторінок (разом з літературою, розширеними анотаціями) формату А-4, через 1,5 інтервали. Поля: всі – по 2 см, абзац – виступ на 1,27 см. Шрифт: Times New Roman, розмір – 12, виконані на комп'ютері у редакторі Word for Windows (*.doc). Для набору формул, графіків і таблиць використовують спеціальні програми, вмонтовані у Word for Windows. **У статті не повинно бути переносів слів.** Номери сторінок не проставляти.

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

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

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

Наприклад:

УДК 504.06 : 65.012.16 : 004.891

МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ЕКСПЕРТНИХ МЕТОДІВ ТА СИСТЕМ ДЛЯ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ В ЗОНАХ ВПЛИВУ АЕС

Попов О. О., Яцишин А. В., Артемчук В. О.

Попов О.О. канд. т. н., докторант, ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», sasha_popov1982@mail.ru.

Яцишин А.В. докт. т. н., пров. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», andic@ua.fm.

Артемчук В.О. канд. т. н., докторант, Інститут проблем моделювання в енергетиці ім. Г.Є. Пухова Національної академії наук України, ak24avo@gmail.com.

Далі – подають анотацію мовою статті на 100-250 слів (не менш ніж 10-12 рядків) зі стислим викладом матеріалу та ключові слова (5-10 слів, шрифт 12, курсив). Потім повторюють російською та англійською мовами анотації у більш розширеному вигляді та ключові слова; а також ті самі дані, що наведені на прикладі

Графічний матеріал – рисунки, ілюстрації, схеми, діаграми – усі умовні позначення на них мають бути чіткими та виразними. Підписи під ними, «**Рис. 1.**» напівжирним стандартним, (прямим), а назва звичайним шрифтом, не включаються у формат рисунка. Бажано надавати електронну версію ілюстрацій у *.tif або *.jpg.

Таблиці повинні бути компактними, мати назву, їх «шапка» повинна точно відповідати змісту граф, всі графи шапки повинні бути заповнені. Саме слово «**Таблиця 1.**» розміщують зліва напівжирним шрифтом, у цьому ж рядку далі назва таблиці – звичайним шрифтом. Примітки та виноски до таблиці необхідно друкувати безпосередньо під нею. Розмір шрифту тексту таблиць може бути зменшений (до 8–10 pt).

Одиниці вимірювання повинні подаватися в системі СІ. Скорочення вживаються загально прийняті. Спеціальні скорочення розшифровуються при першому наведенні у статті.

Обов'язкові вимоги до анотацій, які повинні бути:

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

У статті мають бути такі необхідні розділи, як **постановка проблеми, актуальність обраної теми, аналіз останніх досліджень і публікацій, постановка мети і завдань, виклад основного матеріалу дослідження і отриманих результатів, висновки і перспективи подальших досліджень у цьому напрямі, список літературних посилань**. Посилання на джерела використаних матеріалів, фактичних та статистичних даних є обов'язковими і подаються у тексті у хронологічному порядку цифрою у квадратних дужках, Назви праць (не більше як 15) у списку літератури розміщують в порядку цитування в тексті.

УВАГА! У зв'язку із включенням журналу до низки міжнародних бібліографічно-реферативних баз даних, список літератури має складатися з двох блоків: ЛІТЕРАТУРА і REFERENCES (ця вимога діє і для англійських статей). Назву «Література» і «References» даємо світлим, великими літерами. Прізвища авторів у джерелах виділяти світлим курсивом.

Збірник входить до Переліку наукових фахових видань України. Він представлений в інтернет-джерелах Національної бібліотеки України ім. В.І. Вернадського. У 2014 р. Збірник включений до бібліографічної бази даних наукових публікацій РІНЦ НЕБ (Російський індекс наукового цитування. З метою подальшого підвищення наукового рейтингу журналу та його дописувачів потрібно звернути увагу на таке:

1. Єдиним джерелом інформації щодо змісту статті для іноземних спеціалістів є анотація англійською мовою. Тому її обсяг повинен бути більшим за обсяг анотації українською якщо повний текст друкується тією самою мовою. Оскільки Збірник включений до бібліографічної бази даних НЕБ РІНЦ, анотація російською мовою також має бути розширеною. Обсяг анотації англійською мовою разом з назвою статті, ініціалами та прізвищами всіх авторів має містити мінімум 1000 знаків і не більше п'яти ключових слів.

Вимоги до анотацій англійською мовою такі: інформативність (відсутність загальних слів); змістовність (відображення основного змісту статті та результатів досліджень); застосування термінології, характерної для іноземних спеціальних текстів; єдність термінології в межах анотації; відсутність повторення відомостей, що містяться в заголовку статті.

Прізвища авторів статей подаються в одній з прийнятих міжнародних систем транслітерації (з української — відповідно до Постанови Кабінету Міністрів України № 55 від 27.01.2010 «Про впорядкування транслітерації українського алфавіту латиницею», з російської — відповідно до «Системы транслитерации Библиотеки конгресса США»). Зазначення прізвища у різних системах транслітерації призводить до дублювання профілів (ідентифікаторів) автора в базі даних (профіль створюється автоматично в разі збігу його даних по двох публікаціях).

Для повного й коректного створення профілю автора дуже важливо наводити місце його роботи. Дані про публікації автора використовуються для одержання повної

інформації щодо наукової діяльності організацій і в цілому країни. Застосування в статті офіційної, без скорочень, назви організації англійською мовою запобігатиме втраті статей у системі аналізу організацій та авторів. Бажано вказувати в назві організації її відомство за приналежністю.

2. В аналітичній системі РІНЦ НЕБ потрібно надавати пристатейні списки використаної літератури латиницею, що дає змогу за посиланнями оцінювати визнання робіт конкретних авторів, науковий рівень журналів, організацій і країн у цілому, визначати актуальність наукових напрямків і проблем. Стаття з представницьким списком літератури демонструє професійний кругозір та якісний рівень досліджень її авторів.

Правильне описання джерел, на які посилаються автори, є запорукою того, що цитовану публікацію буде враховано в процесі оцінювання наукової діяльності її авторів, а отже, й організації, регіону, країни. За цитуванням журналу визначається його науковий рівень, авторитетність тощо. Тому найважливішими складовими в бібліографічних посиланнях є прізвища авторів та назви журналів. В описання статті треба вносити всіх авторів, не скорочуючи їх кількості.

Для україно- та російськомовних статей з журналів, збірників, конференцій структура бібліографічного описання така:

автори (транслітерація), назва статті (транслітерація), переклад назви статті англійською мовою, назва джерела (транслітерація), вихідні дані, у квадратних дужках - мова оригіналу.

Список використаної літератури (REFERENCES) наводиться повністю окремим блоком, повторюючи список літератури до україно- та російськомовної частини незалежно від того, містяться в ньому чи ні іноземні джерела. Якщо в списку є посилання на іноземні публікації, вони повністю повторюються в списку, який створюється в латинському алфавіті.

Наприклад:

ЛІТЕРАТУРА

15. *Грабовецький Б. Є.* Методи експертних оцінок: теорія, методологія, напрямки використання : монографія / Б. Є. Грабовецький. – Вінниця : ВНТУ, 2010. – 171 с.
16. *Литвак Б. Г.* Экспертные технологии в управлении : учеб. пособие, 2-е изд. / Б. Г. Литвак. – М. : Изд. «Дело», 2004. – 400 с.
17. *Попов О. О.* Використання експертних методів в задачах екологічної безпеки навколишнього середовища / О. О. Попов // «Хімічна і радіаційна безпека: проблеми і рішення» : Матеріали другої міжнародної конференції, 27-30 травня 2014 р. – Ужгород, 2014. – С. 67-68.
18. *Злобина Н. В.* Управленческие решения : учеб. пособие. / Н. В. Злобина. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 80 с.

REFERENCES

15. *B. Ye. Grabovec'kyj* Metody ekspertnyh ocinok: teoriya, metodologiya, naprjamky vykorystannja : monografija [Methods of expert assessments: Theory, Methodology, directions of use: monograph] / B. Ye. Grabovec'kyj. – Vinnycja : VNTU, 2010. – 171 s. [in Russian]
16. *B. Litvak* Jekspertnye tehnologii v upravlenii : uceb. posobie, 2-e izd [Expert technologies in management: Study Guide, 2nd ed.] / B. G. Litvak. – M. : Izd. «Delo», 2004. – 400 s. [in Russian]
17. *O. Popov* Vykorystannja ekspertnyh metodiv v zadachah ekologichnoi' bezpeky navkolyshn'ogo seredovyshha [The use of expert methods in problems of ecological safety of the environment] / O. O. Popov // «Himichna i radiacijna bezpeka: problemy i rishennja» : Materialy drugoi' mizhnarodnoi' konferencii', 27-30 travnja 2014 r. – Uzhgorod, 2014. – S. 67-68. [in Ukrainian]
18. *N. Zlobina* Upravlencheskie reshenija: uceb. posobie. [Management decision : Study Guide] / N. V. Zlobina. – Tambov : Izd-vo Tamb. gos. tehn. un-ta, 2007. – 80 s. [in Russian]

Матеріали, що публікуються в журналі, підлягають внутрішньому і зовнішньому рецензуванню, яке здійснюють члени редколегії журналу, фахівці відповідної галузі. Рецензування проводиться конфіденційно. У разі негативної рецензії чи наявності

суттєвих зауважень, стаття може бути відхилена або повернута авторові (авторам) на доопрацювання.

Статті розглядає редакційна колегія Збірника, рекомендує до друку вчена рада Інституту. Для більш об'єктивної оцінки наукового змісту статей може застосовуватися незалежне, конфіденційне рецензування (без зазначення прізвищ авторів і рецензентів). Редакційна колегія журналу залишає за собою право рецензувати, редагувати, скорочувати (без змін позицій авторів) та проводити відбір статей. Відхилені рукописи авторам не повертають.

- Стаття, подана без дотримання зазначених вимог, опублікуванню не підлягає. Відповідальність за достовірність інформації, фактів та інших відомостей, посилань на нормативні акти, цитати, власні імена, а також правильність перекладу несуть автори публікації.
- Статті, в оформленні яких не дотримані наведені правила для публікації в Збірнику, повертаються авторам без розгляду по суті. Датою надходження вважається день повторного подання статті після дотримання вказаних вище правил.
- Стаття має бути підписана усіма авторами. Слід вказати прізвище, ім'я і по батькові автора, з яким редакція листуватиметься, його поштову адресу, номери телефону, факсу, адресу електронної пошти.
- До статті авторів з інших установ повинен додаватись акт експертизи даної установи щодо можливості відкритої публікації поданих матеріалів.

Матеріали у поданому надрукованому варіанті мають ілюструвати бажаний авторами вигляд статті, що буде враховуватись під час верстки збірника. Редакція залишає за собою право вносити редакторські зміни у матеріал статей без узгодження з авторами за умови збереження змісту.

Коректура авторам надсилається по електронній пошті у вигляді PDF- файлу. На перевірку коректури авторам відводиться 5 робочих днів, починаючи з дня, що йде за датою відправки коректури. Після закінчення зазначеного терміну стаття автоматично спрямовується до друку. Виправлення слід зазначити і прокоментувати в самому PDF-файлі або оформити у вигляді переліку виправлень (підписаного уповноваженим представником колективу авторів) і переслати по електронній пошті на адресу редакції. До тексту статті обов'язково додається авторська довідка про всіх співавторів

Авторська довідка:

ПІБ автора повністю	Науковий ступінь, вчене звання	місце роботи, посада, повна поштова адреса місця роботи (з індексом)	поштова адреса для отримання авторського примірника або кореспонденції (поштовий індекс!)	Електронна адреса	Контактні номери телефонів автора (ів).
1					
2					
3					

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

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ІНСТИТУТУ ГЕОХІМІЇ НАВКОЛИШНЬОГО
СЕРЕДОВИЩА
випуск 25

Підписано до друку 31 травня 2016 року

Віддруковано в ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища»
Свідцтво про внесення до єдиного державного реєстру України
Серія АА № 027774 від 23.04.2013 р.
Україна, МСП 03680, м. Київ-142, пр. Палладіна 34-А
e-mail: igns@i.com.ua