

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.04.065>

УДК 621.039 : 754.716

**Б.Г. Шабалін<sup>1</sup>, О.М. Лавриненко<sup>1,2</sup>, П.О. Косоруков<sup>3</sup>, С.П. Бугера<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Державна установа "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"

03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34-а

E-mail: b\_shabalin@ukr.net

<sup>2</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

03142, м. Київ, Україна, ул. Кржижанівського, 3

<sup>3</sup> Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України

03142, м. Київ, Україна, б-р Акад. Вернадського, 42

## ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНИХ СМЕКТИТОВИХ ГЛИН УКРАЇНИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ГЕОЛОГІЧНОГО СХОВИЩА РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

---

Попри те, що Україна має значні поклади бентонітових глин, жодних цілеспрямованих досліджень їх придатності для розробки буферних матеріалів геологічного сховища радіоактивних відходів досі не було здійснено. У статті розглянуто мінерально-сировинний потенціал бентонітових глин України, описано хімічний і мінеральний склад бентонітових порід, кристалохімічні особливості і колоїдно-хімічні характеристики породоутворювальних глинистих мінералів, які впливають на ізоляційні властивості буферних матеріалів, висвітлено призначення бентонітового буфера у багатобар'єрній системі для забезпечення геологічного сховища. Визнано доцільним включити у майбутню концепцію і програму створення в Україні геологічного сховища детальне вивчення потенційних джерел бентонітової сировини родовищ України і запланувати експериментальні дослідження на технологічних виробках (гранули, блоки) з бентоніту для прогнозування довгострокової стабільності бентонітового буфера з урахуванням мінералого-геохімічних процесів його перетворення в умовах геологічного сховища, тобто, визначити критерії оцінки бентонітової сировини і можливості її використання у створенні українського геологічного сховища.

*Ключові слова:* геологічне сховище радіоактивних відходів, родовища бентонітових глин України, мінеральний склад бентонітів, кристалохімічні особливості бентонітів.

**Вступ.** В Україні накопичено велику кількість радіоактивних відходів (РАВ) та існує стійка тенденція до зростання їх обсягів. Через це конче необхідно створити геологічне сховище (ГС) для їх захоронення [18, 21]. Водночас Україна перебуває на стадії розрізнених передпроектних досліджень без остаточно визначених і затверджених концептуальних засад проектування ГС. Оптимальним прототипом сховища, розмістити яке запропоновано у Чорнобильській зоні або прилеглих до неї регіонах [21], вважають геологічні захоронення РАВ у

докембрійських кристалічних породах Фінляндії та Швеції (KBS-3) [23].

Геологічне сховище шахтового типу призначене для розміщення високоактивних відходів (ВАВ) і відпрацьованого ядерного палива (ВЯП). Це підземна споруда із шахтних стволів, транспортних шляхів, вентиляційного обладнання, камер або свердловин для розміщення відходів.

Сучасні уявлення про організацію ГС спираються на багатобар'єрну систему захоронення — комбінацію інженерних і природних бар'єрів. Таке рішення має позитивно вплинути на стримування або запобігання виносу радіонуклідів у довкілля, знижуючи, до прийнятно-

го рівня, негативні радіологічні наслідки захованих відходів для геосфери і біосфери [30].

Система інженерних бар'єрів складається із упаковки відходів (мідних, сталевих, чавунних контейнерів) і глинистого буферного матеріалу у вигляді засипки (гранульований бентоніт) та ущільнених (спресованих) блоків (бентоніт або суміш бентоніту з, наприклад, піском).

Система природних бар'єрів (геосфера) — це гірські породи, у межах яких створено ГС, а також шари інших розташованих поблизу порід. У переважній більшості сучасних проєктів ГС ВАВ і ВЯП передбачено застосування глинистого буферного матеріалу, яким можуть бути бентонітові глини або спеціально виготовлені мінеральні суміші [10].

Згідно з прогноною оцінкою [10], матеріал контейнерів і каністр може ізолювати радіонукліди від надходження у підземні води впродовж тисячі років, а бентонітовий буфер збільшує термін безпечної експлуатації сховища майже на порядок.

У багатьох закордонних програмах створення ГС (Швеції, Фінляндії, Швейцарії та деяких інших країн) доведено доцільність використання Na-бентоніту MX-80 (*Wyoming, USA*), який визнано еталонним буферним матеріалом. Тому в ході експериментальних досліджень, найчастіше вивчають бентоніт MX-80, як у природній (Са-формі), так і в Na-формі монтморилоніту, отриманого шляхом реакції обміну. Альтернативними матеріалами вважають Са-бентоніт *Deponit Ca-N (Milos, Greece)* та Са-бентоніт (*Almeria, Spain*). Відмітимо, що нині близько 20 видів бентоніту вивчають в рамках різних національних програм поводження з РАВ як еталонні буферні матеріали для можливого застосування у ГС [25, 30].

Бентонітовий матеріал буфера повинен відповідати вимогам, визначеним необхідністю збереження його захисних функцій у системі інженерних бар'єрів ГС тривалий час [28]:

1. Низька водопроникність, що обмежує міграцію радіонуклідів у разі руйнування упаковки відходів і зменшує об'єм потенційно агресивних підземних вод, які можуть контактувати з контейнером;

2. Висока катіонно-обмінна здатність і, як наслідок, значна сорбційна ємність до певних радіонуклідів;

3. Високий ступінь набухання, пластичність і самоущільнення, що захищає упаковку від зсуву, запобігає її руйнуванню під час ру-

ху вмісних порід, а також сприяє заповненню порожнин;

4. Тонка пористість структури, яка позитивно впливає на затримку мікроорганізмів і негативно — на перенесення радіонуклідів у колоїдному стані;

5. Помірна теплопровідність, що забезпечує відведення тепла від упаковки до вмісних порід;

6. Висока щільність, яка перешкоджає виникненню несприятливих біологічних та хімічних умов на поверхні упаковки тощо.

Визначення відповідності цим вимогам має ґрунтуватися на комплексі цілеспрямованих мінералогічних, колоїдно-хімічних, фізико-хімічних, теплофізичних, механічних, реологічних та інших досліджень, виконаних на вихідних еталонних зразках бентоніту і, в подальшому, на технологічних виробках (гранули, блоки) на їх основі.

Ключового значення під час оцінювання та аналізування безпеки ГС набуває проведення таких досліджень за зміни умов навколишнього середовища ближньої зони сховища, у тому числі перетворень (трансформації) бентонітових матеріалів на контакті з іншими штучними бар'єрами за наявності підземних вод. Нині в Україні такі системні дослідження не відбуваються, відсутні навіть загальноприйняті еталонні буферні матеріали для таких досліджень.

Отже, серед важливих аспектів на початковому етапі створення в Україні геологічного сховища РАВ варто назвати узагальнення і аналіз відомостей щодо хімічного і мінерального складу основних у країні родовищ бентонітових глин, їхніх кристалохімічних особливостей, колоїдно-хімічних характеристик глинистих мінералів, які безпосередньо впливають на властивості бентонітового буфера в системі захоронення під час еволюції ГС [26, 29].

У роботі викладено результати визначення хімічного і мінерального складу, кристалохімічних особливостей, а також колоїдно-хімічних характеристик бентонітових глин основних родовищ України з метою проведення подальших цілеспрямованих досліджень для прогнозування довгострокової стабільності бентонітового буфера і визначення критеріїв оцінки бентонітової сировини та можливості її використання для створення українського геологічного сховища.

**Методи дослідження.** Розділення глинистих фракцій і супутніх мінералів здійснено шляхом

диспергування з подальшим центрифугуванням або седиментаційним розділенням [20]. Хімічний склад визначено з використанням загального силікатного аналізу. Мінеральний склад природних бентонітових мінералів як високодисперсних полімінеральних утворень визначено із застосуванням комплексу сучасних методів дослідження.

Порошковий рентгенофазовий аналіз виконано на дифрактометрі ДРОН-УМ1 з двома щілинами Соллера і фільтрованим  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінюванням. Мінеральний склад ідентифіковано відповідно до картотеки *ASTM* [27]. Для визначення кількісного вмісту мінеральних фаз у смектитах було приготовлено суміші відмулених дистильованою водою смектитів із домішками різної кількості інших мінералів (каолініту, кальциту, кварцу), знято дифрактограми цих матеріалів і побудовано градувальні графіки зміни інтенсивності (площі рефлексів) характерних дифракційних відбитків відповідних мінералів на дифрактограмах штучних сумішей із різним відсотковим вмістом домішок. Точність визначення масової долі мінеральних фаз складала  $\pm 5$  мас. %.

Якісний і кількісний аналіз у речовині усіх елементів проведено за допомогою методу рентгенофлюоресцентного спектрального аналізу (рентгенівські багатоканальні спектрометри СРМ-20 і *NAT*).

Катіонну обмінну ємність визначено за методом полум'яної фотометрії на аналізаторі рідин ПАЖ-1 і атомно-адсорбційному спектрометрі *S-115*. Отримані дані використано для розрахунку кристалохімічних формул мінералів за методикою [5].

Адсорбційні властивості бентонітів із різних родовищ України оцінені за адсорбцією полярної рідини — парів води і гексану, за методикою [19].

**Загальні відомості про бентонітові глини.** Бентоніти — група різних за походженням глинистих порід суттєво смектитового складу. До смектитів належать глинисті мінерали, характерною особливістю яких є здатність до внутрішньокристалічного набухання. Це монтморилоніт, бейделіт, нонтроніт, волконськоїт, сапоніт, гекторит, соконіт [14]. Одним із важливих критеріїв оцінки якості бентонітових порід є вміст основного породоутворювального мінералу — монтморилоніту — широко відомого представника діоктаедричних смектитів. Якщо кількість монтморилоніту перевищує 60 %, то

глини називаються бентонітами, якщо відсоток нижчий, то — бентонітоподібними глинами [10].

Найбільші родовища бентоніту виникли унаслідок перетворення вулканічного скла і туфів під час їх взаємодії з морською водою. У менших масштабах бентоніти формуються в результаті впливу на гірські породи гідротермальних розчинів або у процесі формування кір вивітрювання в умовах підвищеної лужності [10, 25].

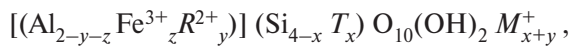
Першопричиною усіх специфічних властивостей монтморилоніту, а саме високої дисперсності, особливостей гідратації та набухання, спроможності до обміну й адсорбції полярних молекул — є особлива кристалохімія цього мінералу.

Основний елемент кристалічної структури монтморилоніту — триповерховий силікатний шар, що являє собою зчленування двох зовнішніх сіток тетраєдрів із внутрішньою октаедричною [1, 17]. Характер зв'язків такий, що в основі сітки тетраєдра лежить радикал  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ , провідним катіоном октаедричної сітки є  $\text{Al}^{3+}$ , координований з іонами кисню і  $\text{OH}^-$ -групами. Виникнення надмірного негативного заряду в силікатних шарах пов'язане, передовсім, з гетеровалентним ізоморфізмом. Для усіх монтморилонітів, незалежно від фізико-хімічних умов кристалізації мінералу, має місце ізоморфне заміщення, або точніше, — заселення у момент кристалізації. Міжшарові катіони ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) не лише забезпечують компенсацію від'ємних (негативних) зарядів суміжних силікатних шарів, але й встановлюють зв'язок між ними [4, 22].

Загальний вміст міжшарових катіонів, спроможних вступати в реакції обміну у водних розчинах і суспензіях, характеризується величиною обмінної ємності (ОЄ) глини. Величина ОЄ з розрахунку на повітряносуху глину для більшості монтморилонітових глин складає до 80—120 мг-екв на 100 г [6].

Оскільки умови кристалізації монтморилоніту настільки різноманітні, а його структура досить лабільна і чутлива до їх коливань, ми завжди маємо справу з різними кристалічними різновидами мінералу. Відмітимо, що гідрофільність та іонообмінна здатність стають тим вищими, чим недосконалішою є кристалічна структура глинистого мінералу, і навпаки, — ці значення мінімальні для досконалих за структурою кристалів.

За даними роботи [5], кристалохімічну формулу діоктаедричного смектиту можна записати у загальному вигляді:



де  $M_{x+y}^+$  — міжшарові катіони;  $T$  — тетраедричні катіони  $Al^{3+}$  або  $Fe^{3+}$ ;  $R^{2+}$  — октаедричні катіони  $Mg^{2+}$  і  $Fe^{2+}$ . Коефіцієнти  $x$  і  $y$  відповідають зарядам тетра- й октаедричної ґраток, а  $x + y$  — шаровому заряду смектиту. Важливішою особливістю цієї формули є ступінь залізистості смектитів (величина  $Z$ ), яка характеризує вміст  $Fe^{3+}$  в октаедричних позиціях. Залежно від величини  $Z$  всі діоктаедричні смектити розподілено на дві великі групи: монтморилоніти і бейделіти ( $Z < 1,2$ ) та нонтроніти ( $Z > 1,5$ ) [5].

З кристалохімією монтморилоніту нерозривно пов'язана будова кристалітів, прояв активної енергії в процесах гідратації, адсорбції та, відповідно, технологічні властивості бентоніту. Кристаліти монтморилоніту — це пластинкоподібні частинки розміром  $\leq 10^{-5}$  см, що утворюють агрегати [3].

Зовнішня пористість бентонітів залежить від типу зв'язування частинок. Зазвичай розрізняють два типи зв'язків частинок: край до краю (*edge-to-edge*) та край до поверхні (*edge-to-face*) [26]. У вигляді суспензії кристаліти бентонітів пружно деформуються і мають пористу структуру. Якщо розмір пори в бентонітах вважати рівним  $10^{-5}$  см, то такі пори будуть практично зайняті зв'язаною водою. Лише у порах розміром понад  $10^{-4}$  см може з'являтися вільна вода, яка практично буде задіяна в геохімічних процесах у бентонітовому буфері.

Як другорядні глинисті мінерали в бентоніті зустрічаються гідролуїди, каолінит, іліт, хлорит, змішаношаруваті мінерали складу хлорит-монтморилоніт, іліт-монтморилоніт, палигорськіт [3, 14, 25]. Ці мінерали певною мірою впливають на властивості бентоніту і бентоні-

топодібних глин, змінюючи (якщо присутні у значній кількості) зв'язувальну здатність, адсорбційну активність тощо.

Неглинисті мінерали також впливають на технологічні властивості і якість бентоніту і бентонітоподібних глин. Зокрема, домішки цеолітів можуть посилювати адсорбційну активність бентоніту. Кварц, сульфід заліза і важких металів, польові шпати, кальцит і деякі інші можуть знижувати якість сировини.

**Сучасний стан сировинної бази бентонітових глин України.** На території України розташовано понад 100 родовищ і проявів бентонітових глин, які мають різний ступінь вивченості [13]. За величиною (розміром) запасів бентонітові родовища представлені великими (понад 20000 тис. т), середніми (20000—3000 тис. т) і малими (менше 3000 тис. т). На 01.01.2017 Держбалансом запасів України обліковано дев'ять родовищ та один об'єкт обліку бентонітових глин із розвіданими та затвердженими у встановленому порядку запасами. З яких розробляють три родовища (Горбівське, Черкаське, Григорівське) і один об'єкт обліку (Пологівське родовище), запаси яких становлять близько 86 % запасів країни і складають основний відсоток видобутку бентонітової сировини в Україні. Відомості щодо запасів бентонітових глин наведено в табл. 1.

Нижче охарактеризовано сучасний стан сировинної бази відомих (Пижівське, Черкаське, Горбівське, Григорівське) і відносно нових (Ільницьке, Максимове, Непоротівське) родовищ бентонітових глин.

*Пижівське родовище* бентонітів розташоване у Чернівецькій області. Потужність бентонітових глин становить 0,05—0,7 м. Обсяг запасів, затверджених 1992 р., складає 113 тис. т [12]. Розробку родовища проводили штольнями, які було законсервовано у 1975 р. Головний глинистий мінерал — монтморилоніт із доско-

Таблиця 1. Розподіл запасів та видобутку бентонітових і сапонітових глин України [13]

Table 1. Distribution of reserves and extraction of bentonite and saponite clays in Ukraine [13]

Родовища	Кількість	Запаси станом 01.01.2017		Погашено запасів у 2016 р.		
		A + B + C1	C1	В тому числі		
Всього	9 + 1*	60694,22	1260	Видобуток	Втрати	Всього
У розробці	3 + 1*	52281,22	—	56,63	4,47	61,1

Примітка. \* Об'єкт обліку.

Note. \* The object of accounting.

налою кристалічною структурою. Бентонітова порода практично мономінеральна: масовий відсоток смектиту (монтморилоніту) складає близько 90—95. Домішки кварцу і кальциту незначні (до 3—5 мас. %).

*Черкаське родовище* бентонітових і палигорськитових глин було відкрите 1954 р. і на даний час є найбільшим в Україні (близько 80 % всіх балансових запасів бентонітів країни) та одним з найбільших у Європі. Родовище складається з декількох ділянок (Дашуківська, Босівська, Ріпкинська). Основний видобуток ведуть на Дашуківській ділянці. Її площа близько 2,7 км<sup>2</sup> була детально розвідана в 1958—1960 рр., нині родовище розробляє ПАТ "Дашуківські бентоніти" [7, 16].

Бентонітові глини родовища залягають на глибині приблизно 30 м. Середня потужність корисної копалини складає 22,5 м. За мінеральним та хімічним складом виділено п'ять шарів (пластів) глин [16] потужністю у декілька метрів, з них II та IV — бентонітові глини, загальні запаси яких досягають 108 млн т.

Перший пласт представлений темно-сірими полімінеральними глинами, до складу яких входить орієнтовно, мас. %: монтморилоніту — 40, палигорськиту — 20, мінералів групи гідролюд — 15—25, кальциту — 12—16, кварцу — 1—2, органіка — 0, 3—1, інші мінерали — 0,5. Другий продуктивний пласт представлений зеленувато-сірим бентонітом із вмістом монтморилоніту 95—99 і кварцу — 1—5 мас. %. У нижніх шарах другого пласта трапляється палигорськит (до 5 мас. %). Потужність бентоніту другого пласта варіює від 1,5 до 12,9 м. Третій пласт — світло-сіра глина — містить до 97 мас. % палигорськиту, а загальний вміст монтморилоніту, кварцу і карбонатів не перевищує 2—3 мас. %. Четвертий пласт представлений сумішшю монтморилоніту (50—70 мас. %) з палигорськитом (30—50 мас. %) практично у відношенні 1 : 1; його середня потужність становить 1,4 м. П'ятий пласт — глини темно-зелені полімінеральні і складається із суміші монтморилоніту (до 40—50 мас. %), гідролюди (20—30 мас. %), палигорськиту (20—30 мас. %) і кварцу (до 1—2 мас. %) [16].

За мінеральним складом олігоміктові породи другого шару Дашуківського родовища представлені монтморилонітом слабко-зеленкуватого забарвлення (90 мас. %), цементованого кварцом (10—15 мас. %) [7]. Враховуючи той факт, що аналіз хімічного і міне-

рального складу глин Дашуківської ділянки виконано у різних лабораторіях і на різних зразках, опубліковані дані щодо вмісту головного породоутворювального глинистого мінералу монтморилоніту варіюють від 58 до 90 мас. %; а неглинистих, відповідно, від 7 до 30 мас. % — кварцу та від 3 до 10 мас. % — кальциту. Виявлено інші мінерали, вміст яких не перевищує 3—5 мас. % — каолінит, гідролюда, анатаз, польові шпати.

Видобування бентонітових глин Дашуківської ділянки Черкаського родовища кар'єрне і у 2016 р. склало 8,7 тис. т [13].

Натепер дашуківський бентоніт використовується у багатьох сферах промисловості України, але полімінеральність бентонітової породи може суттєво впливати на колоїдно-хімічні та технологічні властивості глинистого мінералу, і, як наслідок, на якість сировини.

*Горбівське родовище* лужноземельних бентонітових глин (Закарпатська обл.) було розвідане у 1947—1953 рр. та широко використовувалось у 1960—1980 рр. [8, 15]. Родовище поділено на Північно-Західну та Південно-Східну ділянки, його розробляють відкритим способом з 1972 р. Потужність продуктивного пласта, залежно від рельєфу, варіює від 1 до 24 м [15].

Бентонітоподібна глина обох ділянок сірувато-зеленого кольору. За хімічним складом глина Північно-Західної ділянки містить, мас. %: SiO<sub>2</sub> — 41—63, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 16—23, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 7—23, сумарна домішка TiO<sub>2</sub>, CaO, MgO і K<sub>2</sub>O — близько 4 [7]. Порода Південно-Східної ділянки характеризується наявністю рудних плям і містить, мас. %: SiO<sub>2</sub> — 25—51, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 11—18, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 30—64, TiO<sub>2</sub> і K<sub>2</sub>O — ~2. Бентонітова порода родовища полімінеральна — до 20—40 мас. % складає кварц. Основний породоутворювальний мінерал Горбівського родовища — бейделіт. Промислові запаси бентонітових глин, за даними на 1992 р., складають близько 6,8 млн т.

*Григорівське родовище* знаходиться в Донецькій області. Його загальна площа складає близько 0,65 км<sup>2</sup>. За розрізом свердловин виділено сім пластів бентонітових глин різних за кольором: від сіро-зеленого у верхній частині розрізу до вишнево-бурого на глибині, подеколи з прошарками із плямистістю інших тонів. Забарвлення глин обумовлене наявністю у бентонітовій породі тонкодисперсного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: понад 8 мас. % у вишнево-бурих і приблизно 6 % у сірувато-зелених зразках [15].

Головним породоутворювальним мінералом бентонітової породи є діоктаедричний смектит (монтморилоніт), вміст якого досягає 70–75 мас. %. Другорядний мінерал — кварц, із вмістом 12–17 мас. %. У зразках породи присутня незначна кількість каолініту, кальциту, польових шпатів і анатазу.

Продуктивна товща родовища має багат шарову будову, обумовлену чергуванням бентонітів, піщанокарбонатних глин і пісковиків. Потужність пластів глин складає від 0,5–2 до 10–15 м, а пісковиків — від 0,2–1 до 5–6 м. Найбільш вивчений сьомий (верхній) шар потужністю 1–13 м (середня — 5,4 м). Потужність покривного пласта досягає 8 м і становить в середньому 2,1 м. За даними 1994 р., запаси бентоніту категорії В + С<sub>1</sub> для сьомого пласта родовища складають 534 тис. т. Низька потужність покривлі та наявність близько розташованих підприємств із видобутку, переробки і використання мінеральної сировини створювали цьому родовищу бентонітів сприятливі економічні умови. Видобуток бентонітових глин у 2016 р. ТОВ "Тригорівський рудник" склав 17,7 тис. т [13].

*Ільницьке родовище* бентонітових глин (с. Ільниця, Закарпатська обл.) розташовано в 70 км на північно-захід від Горбівського родовища. За попередніми розрахунками геологів Закарпатської ГРЕ, запаси родовища на дільниці № 3 складають 3–5 млн т. Потужність продуктивного шару залежно від рельєфу становить 1–17 м. Основним породоутворювальним мінералом Ільницького родовища є бейделіт, вміст якого досягає 80–90 мас. %. Другорядні мінерали — каолініт (5–10 %) і кальцит (3–5 %); домішки кварцу відсутні [8]. Варто зауважити, що бентонітова порода Ільницького родовища до сьогодні практично не досліджена.

*Максимове родовище* бентонітів знаходиться у Вінницькій області та за геологічною будовою схоже із Пижівським родовищем [11]. Лінза бентонітових глин потужністю до 1 м простягається майже горизонтально на глибині до 20 м, а на схилі виходить на денну поверхню. Середня потужність шару бентонітових глин не менше 0,5 м. Основним породоутворювальним мінералом є монтморилоніт, вміст якого в породі складає 80–85 мас. % [11]. Другорядний мінерал — кальцит (10–15 мас. %). Каолініт і кварц присутні як другорядні мінерали: вміст кожного не перевищує 5 мас. %. Бентонітові глини перекриті шаром вапняків різної

щільності потужністю понад 10 м, неогеновими глинами і четвертинними суглинками. Орієнтовні запаси бентонітових глин родовища оцінені в межах від 100 до 500 тис. т. Отже, площа родовища і потужність бентонітового шару потребують уточнення. Видобуток бентонітових глин у 2016 р. ТОВ "КП БЕНТА" склав 0,23 тис. т [13].

*Непоротівське родовище* розташовано у Сокирянському р-ні Чернівецької обл. Глибина залягання бентоніту складає 2,5–3,0 м, а на деяких ділянках виходить на поверхню, тобто видобуток бентоніту може здійснюватись відкритим способом. Бентонітові глини складаються з двох шарів — зеленкувато-жовтого і блакитного [9, 15]. Основним породоутворювальним мінералом родовища є монтморилоніт, вміст якого складає 80 мас. % і більше. Мінерал має високу обмінну ємність катіонів (90 мг-екв/г), що обумовлює його високі адсорбційні і реологічні характеристики. Вміст кварцу в породі збільшується донизу за розрізом свердловин приблизно від 5 до 30 мас. %. Для товщі поліміктових блакитних глин характерна наявність каолініту, вміст якого зростає із глибиною до 50 мас. %. Потужність продуктивного шару складає 0,9 м. За даними на 2000 р., орієнтовні запаси родовища дорівнюють 540 тис. т.

**Порівняльний аналіз мінерального складу і кристалохімічних особливостей глинистих мінералів бентонітових порід родовищ України.** Ізоляційні властивості бентоніту пов'язані з водопроникністю, набуханням, пластичністю, сорбційною ємністю глинистих мінералів, які обумовлені мінеральним складом і кристалохімічними особливостями породоутворювальних мінералів вихідної бентонітової породи. Їхні зміни під час еволюції пов'язані з цими властивостями, а також зі специфікою організації системи штучних та природних бар'єрів ГС [24, 28, 30].

У табл. 2, 3 наведено усереднений хімічний і мінеральний склад (мас. %) бентонітових порід родовищ України відповідно.

Найбільший вміст головного породоутворювального мінералу — монтморилоніту — визначено в бентонітах Пижівського, Непоротівського і Максимового родовищ (до 95 мас. %), а найбільший вміст дрібнодисперсного кварцу — у породах Черкаського родовища (до 20–25 мас. %). Наявність дрібнодисперсного кварцу у бентонітовому матеріалі за умов еволюції

ГС (рН = 8÷9,5;  $T \leq 100$  °С; Eh = -200—400 mV [30]), з одного боку, може призводити до збільшення розчинності кварцу, що впливатиме на процеси трансформації бентоніту і дифузії [26], а з іншого, до збільшення теплопровідності бентоніту, наслідком чого є підвищення його стійкості від впливу тепловидільних відходів [29]. Бентоніти Максимового і Непоротівського родовищ характеризуються підвищеним вмістом кальциту — 10—15 і 5—10 мас. % відповідно. Вміст карбонатів у бентоніті потенційно може знижувати їх придатність для використання під час створення бентонітового буфера [26]. Відмітимо підвищений вміст Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для більшості названих родовищ бентонітів (до 8,72 мас. %, табл. 2), який, вірогідніше за все, може призвести до блокування активних центрів у структурі смектитів і негативно позначи-

тись на їхній здатності до внутрішньокристалічного набухання та інших ізоляційних властивостей бентонітових матеріалів [3, 25].

За масовим відсотком пороодоутворювального смектитового мінералу бентоніти родовищ України утворюють ряд: Пижівське (90—95) → Непоротівське (80—90) → Ільницьке (80—90), Максимове (80—85) → Григорівське (70—75) → Черкаське (65—70) → Горбівське (60—70).

Варто зазначити, що колоїдно-хімічні і адсорбційні властивості глинистих мінералів значною мірою обумовлені будовою міжшарових позицій і ізоморфними заміщеннями в структурі глинистого мінералу, зокрема розподілом негативного заряду по тетра- або октаедричних позиціях. Результати розрахунку кристалохімічних формул смектитів родовищ України, за даними хімічних аналізів і методи-

Таблиця 2. Усереднений хімічний склад бентонітових глин родовищ України (дані силікатного хімічного аналізу), мас. %  
Table 2. Average chemical composition of the bentonite clays from Ukrainian deposits (silicate chemical analysis data), mas. %

Компонент	Родовище						
	Горбівське	Ільницьке	Непоротівське	Максимове	Григорівське	Дашуківське	Пижівське
SiO <sub>2</sub>	49,90	53,15	49,8	51,99	48,15	50,60	51,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,19	21,52	18,2	21,02	17,08	15,58	17,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,82	7,47	5,53	2,70	8,15	8,72	2,09
TiO <sub>2</sub>	0,30	0,34	—	—	0,52	0,50	0,20
MgO	0,99	1,92	3,11	1,50	1,37	2,64	3,58
MnO	—	—	0,01	0,02	0,03	—	—
CaO	0,70	1,22	1,51	—	2,01	2,07	1,75
Na <sub>2</sub> O	0,21	—	0,07	—	2,13	0,20	0,50
K <sub>2</sub> O	0,30	—	0,12	—	0,13	—	0,30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	0,05	—	—
H <sub>2</sub> O(+)	9,51	8,33	4,87	—	—	6,26	6,40
H <sub>2</sub> O(-)	7,03	6,03	15,76	—	8,19	13,46	14,80
В. п. п.	16,54	14,36	20,63	19,00	11,82	19,72	21,20
Сума	98,95	99,98	98,98	97,78	99,63	100,30	99,33

Таблиця 3. Мінеральний склад природних зразків бентонітових порід головних родовищ України (дані рентгенофазового аналізу), мас. %

Table 3. Mineral composition of bentonite natural samples of main deposits of Ukraine (X-ray phase analysis data), mas. %

Родовище бентонітових порід	Смектит	Кварц	Кальцит	Каолініт	Слюда	Польові шпати	Кристобаліт	Анаказ
Пижівське	90—95	3—5	3	—	—	—	—	—
Дашуківське	65—70	20—25	3—5	3—5	5	3	—	3
Ільницьке	80—90	3	5—7	5—10	—	—	3—5	—
Горбівське	60—70	10—15	—	3—7	3—5	—	3—5	—
Григорівське	70—75	12—17	—	—	—	—	—	<3
Непоротівське	80—90	5—10	5—10	—	—	—	—	—
Максимове	80—85	3—5	10—15	3—5	—	—	—	—

кою розрахунку [5], представлені в табл. 4. Так, згідно з розрахунками, смектит Томашпільського родовища являє собою високоалюмінатний монтморилоніт, у якого 1,74 валентних одиниць  $Al^{3+}$  знаходяться в октаедричних позиціях структури мінералу. У структурі смектитів Непоротівського, Дашуківського і Григорівського родовищ спостерігається ізоморфне заміщення  $Al^{3+}$  на  $Fe^{3+}$  і  $Mg^{2+}$  в октаедричних позиціях і  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  — в тетраедричних. Найбільший вміст  $Fe^{3+}$  визначено в октаедричному шарі монтморилонітів Дашуківського і Григорівського родовищ (0,49 валентних одиниць). Високий вміст  $Al^{3+}$  у тетраедричній координації смектитів Ільницького і Горбівського родовищ (0,28 і 0,38 валентних одиниць відповідно) характерний для бейделітів, тоді як у монтморилонітах, Максимового, Непоротівського і Дашуківського родовищ він складає лише 0,06—0,21 валентних одиниць.

Особливістю кристалохімічної структури смектитів є локалізація негативного заряду переважно у тетраедричному шарі кристалічної ґратки бейделітів, або в октаедричному шарі кристалічної ґратки монтморилонітів, що обумовлено ізоморфними заміщеннями у структурі мінералів. Для смектитів головних родовищ України в табл. 5 наведено результати розрахунків обмінних ємностей катіонів, величин зарядів ( $Z$ ) окта- і тетраедричних шарів, сумарного міжшарового заряду ( $\Sigma Z$ ) кристалічних ґраток, за даними хімічних аналізів (табл. 2) і методикою розрахунку [5]. За отриманими даними, для смектитів Ільницького і Горбівського родовищ негативний заряд 2 : 1 шарів обумовлений ізоморфними зміщеннями, переважно, у тетраедричному шарі кристалічної ґратки, а в решті діоктаедричних смектитів негативний заряд локалізовано в октаедричному шарі. Згідно з класифікацією [4], такий висо-

Таблиця 4. Кристалохімічні формули діоктаедричних смектитів бентонітових порід родовищ України  
Table 4. Crystallochemical formulas of dioctahedral smectites from the bentonite rocks of Ukraine

Родовище бентоніту	Кристалохімічна формула
Пижівське	$(Al_{1,50}Fe_{0,12}Mg_{0,40})[Al_{0,09}Si_{3,91}]O_{10}(OH)_2 + (Ca_{0,14}K_{0,03}Na_{0,07})^*$
Максимове	$(Al_{1,74}Fe_{0,096}Mg_{0,167})[Al_{0,113}Si_{3,887}]O_{10}(OH) + (Mg_{0,001}Ca_{0,005}Na_{0,251})$
Непоротівське	$(Al_{1,43}Fe_{0,32}Mg_{0,27})[Al_{0,21}Si_{3,79}]O_{10}(OH)_2 + (Mg_{0,08}Ca_{0,12}K_{0,01}Na_{0,01})$
Ільницьке	$(Al_{1,50}Fe_{0,39}Mg_{0,20})[Al_{0,28}Si_{3,73}]O_{10}(OH)_2 + (Ca_{0,09}K_{0,03}Na_{0,01})$
Горбівське	$(Al_{1,68}Fe_{0,32}Mg_{0,11})[Al_{0,38}Si_{3,73}]O_{10}(OH)_2 + (Ca_{0,05}K_{0,03}Na_{0,03})$
Дашуківське	$(Al_{1,21}Fe_{0,49}Mg_{0,30})[Al_{0,18}Si_{3,82}]O_{10}(OH)_2 + (Ca_{0,17}Na_{0,03})$
Григорівське	$(Al_{1,42}Fe_{0,49}Mg_{0,09})[Al_{0,18}Si_{3,82}]O_{10}(OH)_2 + (Mg_{0,17}Ca_{0,07}K_{0,01}Na_{0,01})$

Примітка. \* Обмінні катіони.

Note. \* Exchange cations.

Таблиця 5. Сумарні обмінні ємності катіонів, величини зарядів окта- і тетраедричних шарів ( $Z$ ), сумарний міжшаровий заряд ( $\Sigma Z$ ) смектитових мінералів головних родовищ України, мг-екв/100 г мінералу

Table 5. Total exchange capacities of cations, charge values of octahedral and tetrahedral layers ( $Z$ ), total interlayer charge ( $\Sigma Z$ ) of smectite minerals of the main deposits of Ukraine, mg-eq/100 g of the mineral

Родовище бентоніту	Сумарна обмінна ємність		$Z$ тетраедр. шару	$Z$ октаедр. шару	$\Sigma Z$ міжшаровий	Різновид смектиту*
	Теорет.	Експер.				
Пижівське	89	95—100	-0,092	-0,293	-0,385	Монтморилоніт
Максимове	62	61	-0,113	-0,156	-0,269	Монтморилоніт
Непоротівське	94	92	-0,207	-0,220	-0,427	Al-Fe-монтморилоніт
Дашуківське	70	74	-0,179	-0,185	-0,364	Al-Fe-монтморилоніт
Ільницьке	43	43	-0,275	-0,092	-0,183	Al-Fe-бейделіт
Горбівське	38	34	-0,383	-0,217	-0,166	Al-Fe-бейделіт
Григорівське	70	78	-0,181	-0,207	-0,388	Al-Fe-монтморилоніт

Примітка. \* За класифікацією [4].

Note. \* By classification [4].



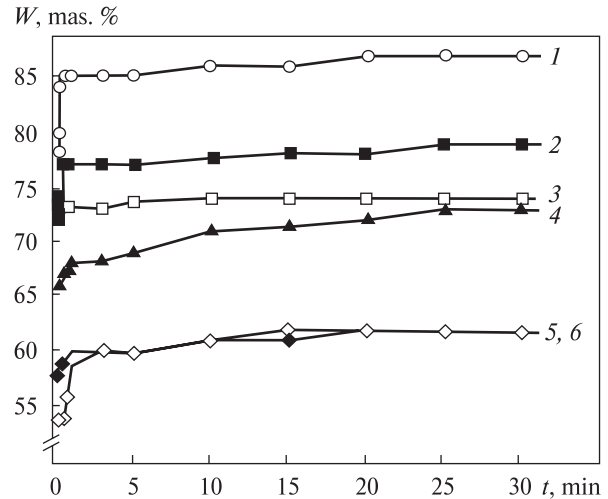
кий негативний заряд тетраедричного шару і досить низька обмінна ємність катіонів є характерною особливістю бейделітів. Для монтморилонітів характерні вищі значення катіонної обмінної ємності та локалізація негативно заряду переважно в октаедричному шарі.

Тобто головними глинистими мінералами Непоротівського, Томашпільського, Григорівського, Пижівського і Дашуківського родовищ є Al-Fe-монтморилоніти, а Ільницького і Горбівського — бейделіти. В усіх названих родовищах переважають діоктаедричні смектити.

Смектити родовищ України розрізняються між собою за характером ізоморфних заміщень або заселення тетра- та октаедричної ґраток і величиною негативного заряду шарів, який компенсується обмінними катіонами, розташованими переважно на базальних площинах глинистих мінералів. Енергія взаємодії обмінних катіонів із поверхнею шарів залежить як від їх розміру і ступеня окиснення, так і від локалізації заряду в структурній ґратці смектитів. Так, заряд, обумовлений ізоморфними заміщеннями у тетраедричному шарі, знаходиться на поверхні глинистих частинок, а негативний заряд, спричинений ізоморфними заміщеннями у тетраедричній ґратці, локалізований на більшій відстані від поверхні пакетів. Катіони, які нейтралізують негативний заряд октаедричного шару, характеризуються слабшим зв'язком із його поверхнею, ніж катіони, які компенсують заряд тетраедричних шарів.

Гетеровалентний ізоморфізм структури глинистого мінералу зі змінним параметром елементарної комірки є однією з причин його катіонообмінної здатності, що додатково обумовлює відмінності у реологічних і адсорбційних властивостях. Більше того, високий негативний заряд тетраедричного шару, локалізований на поверхні частинок бейделітів, перешкоджає їх агрегації та сприяє самовільному диспергуванню великих агрегатів.

Ємність катіонного обміну смектитових мінералів обумовлена розривом хімічних зв'язків у тетра- і октаедричних шарах кристалічних ґраток, що призводить до появи на бокових гранях частинок некомпенсованих гідроксильних груп, які утворюють хімічні зв'язки із катіонами  $Al^{3+}$  і  $Mg^{2+}$  октаедричного шару. Водночас, у кислому і нейтральному середовищі такі гідроксильні групи беруть участь у реакціях аніонного обміну [25]. Гідроксильні групи, які утворюють хімічні зв'язки з катіона-



Криві поглинання декану смектитами, W, мас. %: 1 — пижівським, 2 — максимовим, 3 — непоротівським, 4 — дашуківським, 5 — ільницьким, 6 — горбівським  
Decane sorbtion by smectites, W, mas. %: 1 — Pyzhivka, 2 — Maksymivka, 3 — Neporotiv, 4 — Dashukivka, 5 — Pnytsya, 6 — Horbiv

Таблиця 6. Питома поверхня бентонітів родовищ України, за адсорбцією, S, м/г  
Table 6. Specific surface of bentonites from Ukrainian deposits, according to adsorption, S, m/g

Родовище	Питома поверхня	
	H <sub>2</sub> O	Гексан
Ільницьке	372	70
Непоротівське	381	26
Максимове	574	70
Дашуківське	375	69
Григорівське	311	63

ми  $Si^{4+}$  в тетраедричному шарі ґратки глинистих мінералів, за кристалохімічними властивостями подібні до поверхневих гідроксильних груп кремнезему. У роботі [20] показано, що ізоморфні заміщення в структурі монтморилонітів складають 80 % від загальної обмінної ємності катіонів, а 20 % ємності припадає на порушення хімічних зв'язків. Тому гідроксильні групи, розташовані на бічних гранях і ребрах кристалітів, утворюють хімічні зв'язки із катіонами кремнію і є джерелом катіонообмінної ємності глинистих мінералів.

Згідно з розрахунками, наведеними у табл. 4, бейделітам властивий високий негативний заряд октаедричного шару і досить низька обмінна ємність катіонів (34—43 г мг-екв/100 г мінералу) [4]. Для монтморилонітів є типовими вищі значення катіонної обмінної ємності і локалізація негативного заряду в октаедрично-

му шарі [4]. Як показали дослідження, ємність катіонного обміну монтморилонітів Пижівського і Непоротівського родовищ складає 86—94 мг-екв/100 г мінералу, а монтморилоніти інших родовищ мають менші значення сумарної обмінної ємності катіонів.

Важливою властивістю бентонітів є їх здатність до поглинання дисперсною фазою дисперсійного середовища, що супроводжується збільшенням об'єму твердої фази, тобто набуханням. Процеси набухання мінералів переважно визначені природою поверхні глинистого мінералу, яка залежить як від мінерального складу і кристалічної будови, так і складу обмінних катіонів [2, 6].

Питому поверхню бентонітів з різних родовищ України оцінено за адсорбцією полярної рідини (парів води і гексану), за методикою [20] (табл. 6). Як видно з табл. 6, бентонітові глини розрізняються за характером мікроструктури. Питома поверхня, визначена за адсорбцією гексану, вказує на те, що ільницький і томашпільський смектити складаються із дрібніших агрегатів і ультрадисперсних частинок (у шпарини яких проникає гексан), ніж дашуківський, непоротівський і григорівський монтморилоніти.

Залежність ступеня набухання (відносна вологість, мас. %) природної форми досліджених мінералів від часу контакту глинистого мінералу з водою показує, що після трьох діб набухання, відносна вологість природного ільницького бейделіту більш ніж удвічі вища за вологість природних непоротівського, дашуківського і григорівського монтморилонітів, яка складає приблизно 60 мас. %.

Процеси сорбції декану на глинистих мінералах показали, що на бентонітах вона значно нижча, ніж сорбція води, оскільки частина поверхні мінералів у мікропорах і міжструктурними пакетами мінералів недоступна для його молекул. Відносна величина сорбції декану (мас. %) пов'язана з пористістю природних мінералів. Ільницький і горбівський бейделіти характеризуються малим вмістом макропор, доступних для молекул декану, і є високодисперсними дрібнопористими мінералами, що збігається з даними сорбції молекул гексану. Кількість макропор у максимумовому, непоротівському і дашуківському монтморилонітах досить значна — сорбція декану складає 73—78 мас. % (рисунок). Найбільш макропористим є, судячи з кінетики сорбції де-

кану, пижівський монтморилоніт — 87 мас. % за 30 хв.

Таким чином, узагальнення отриманих результатів вивчення хімічного і мінерального складу, кристалохімічних особливостей глинистих мінералів родовищ бентонітових порід України свідчить, що на даний час не здійснено жодних цілеспрямованих досліджень їх придатності для створення буфера геологічного сховища радіоактивних відходів. Нині різниці даних хімічного аналізу бентонітових порід і їх мінерального складу, обумовлена різними прив'язками відбору зразків на території родовищ і методами дослідження, не дають змоги вибрати еталони для подальшого комплексного вивчення і оцінки придатності породи для використання як буферного матеріалу. Отже потенційні природні джерела бентонітових глин потребують детальних комплексних досліджень, спрямованих на оцінку придатності тих або інших бентонітів для створення бар'єрної системи ГС в Україні.

Водночас, зважаючи на те, що Черкаське родовище бентонітових глин є найбільшим в Україні, має досить велику потужність бентонітового шару з можливістю видобутку глин відкритим (кар'єрним) способом, розвинуто інфраструктуру і відносно близьке розташування до Чорнобильської зони відчуження, його можна вважати найбільш перспективним з точки зору подальшого вивчення і оцінки придатності бентонітів як буферного матеріалу ГС радіоактивних відходів.

**Висновки.** 1. Важливим конструкційним елементом геологічного сховища радіоактивних відходів є буферний матеріал, яким визнано бентонітові глини, ізоляційні властивості яких забезпечуються обмеженою водопроникністю, високою сорбційною ємністю, здатністю до набухання, помірною теплопровідністю і пластичністю. Ці властивості бентонітів в першу чергу обумовлені хімічним і мінеральним складом, кристалохімічними особливостями головних породоутворювальних мінералів. Вони разом з організацією системи штучних і природних бар'єрів визначають параметри геологічного сховища. На сьогодні в Україні відсутні концепція і програма створення геологічного сховища радіоактивних відходів, а цілеспрямовані дослідження наявної бентонітової сировини з точки зору її використання для створення буферних матеріалів взагалі не здійснюються.

2. Україна має значні поклади бентонітових глин, які мають різний ступінь вивченості. За вмістом породоутворювального смектитового мінералу бентонітові породи родовищ України утворюють ряд, мас. %: Пижівське (90—95) → Непоротівське (80—90) → Ільницьке (80—90), Максимове (80—85) → Григорівське (70—75) → Черкаське (65—70) → Горбівське (60—70).

3. Головні глинисті мінерали родовищ України представлені діоктаедричними смектитами, а саме: Непоротівське, Максимове, Григорівське, Пижівське і Черкаське родовища — А1-Fe-монтморилонітами, а Ільницьке і Горбівське родовища — бейделітами. Особливістю кристалохімічної будови смектитів є локалізація негативного заряду, переважно у тетраедричному шарі бейделітів або в октаедричному шарі монтморилонітів, що обумовле-

но ізоморфними заміщеннями в структурі мінералів.

4. Ураховуючи розрізненість даних хімічного аналізу бентонітових порід України, їх мінерального складу та властивостей, у майбутній концепції і програмі створення геологічного сховища радіоактивних відходів необхідно врахувати детальне вивчення потенційних джерел бентонітової сировини родовищ України і запланувати розширені експериментальні дослідження технологічних виробів (із них гранули, блоки) для прогнозування довгострокової стабільності бентонітового буфера та оцінки безпеки з урахуванням мінералого-геохімічних процесів перетворення бентонітового буфера в умовах геологічного сховища і визначення критеріїв оцінки бентонітової сировини і використання у створенні українського геологічного сховища радіоактивних відходів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Структура минералов. — М. : Мир, 1967. — 390 с.
2. Гольдберг В.М., Скворцов Н.П. Проницаемость и фильтрация в глинах. — М. : Недра, 1986. — 160 с.
3. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин: Пер. с англ. В.И. Финько, С.С. Чекин. — М. : Мир, 1967. — 512 с.
4. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Геокристаллохимия породообразующих октаэдрических смектитов // Литология и полезные ископаемые. — 1980. — № 10. — С. 3—23.
5. Дриц В.А., Дайняк Л.Г., Слонимская М.В. Методика расчета кристаллохимических формул железосодержащих слоистых силикатов // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1981. — № 12. — С. 87—98.
6. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. — М. : Наука, 1990. — 214 с.
7. Колябіна І.Л., Субботін А.Г., Деревська К.І., Шумлянський В.О. Мінеральні сорбенти для захисного шару приповерхневих сховищ радіоактивних відходів. — Київ : Логос, 2011. — 208 с.
8. Косоруков П.А., Косоруков А.А., Надел Л.Г., Перцов Н.В. Состав, кристаллохимия бентонитовых глин Ильницкого и Горбского месторождений // Доп. НАН України. — 2003. — № 10. — С. 154—159.
9. Косоруков П.А., Косоруков А.А., Надел Л.Г., Перцов Н.В. Кристаллохимия и химический состав бентонитовых глин Непоротовского месторождения // Доп. НАН України. — 2003. — № 11. — С. 137—141.
10. Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В. Изоляционные свойства бентонитового буфера в условиях подземного хранилища высокоактивных отходов // Геология рудных месторождений. — 2004. — 46, № 1. — С. 27—42.
11. Марцин И.И., Косоруков П.А., Надел Л.Г., Укринец И.И., Михайлик В.А., Шпак Л.Л. Минеральный состав и свойства бентонита Томашпольского месторождения // Укр. хим. журн. — 2006. — 72, № 4. — С. 91—95.
12. Металічні і неметалічні корисні копалини України: у 2 т., Т. 2. Неметалічні корисні копалини / Наук. ред. М.П. Щербак, С.В. Гошовський. — Київ-Львів : Центр Європи, 2006. — 552 с.
13. Мінеральні ресурси України / ДНВП "Держ. інформаційний геолог. фонд України". — Київ, 2017. — 268 с.
14. Минералы. Справ. Слоистые силикаты (смектиты, хлориты, смешанослойные) / Гл. ред. Ф.В. Чухров. — М. : Наука, 1992. — 10, вып. 2. — 662 с.
15. Овчаренко Ф.Д., Кириченко Н.Г., Коваленко Д.Н., Растрененко А.И. Украинские бентониты. — Киев : Изд-во АН УССР, 1958. — 100 с.
16. Овчаренко Ф.Д., Кириченко Н. Г., Островская А.Б., Довгий М.Г. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин. — Киев : Наук. думка, 1996. — 124 с.
17. Павлов Г.Г., Гожик А.П. Основи літології: Посібник. — Київ : КНУ, 2009. — 38 с. [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <https://studfiles.net/preview/3351156/> (Дата звернення 15.02.2018).
18. Стратегія поводження з радіоактивними відходами в Україні: затв. розп. Кабінету Міністрів України від 19.08.2009, № 909-р [Електронний ресурс]. — Режим доступу: [zakon.rada.gov.ua/go/990-2009-p](http://zakon.rada.gov.ua/go/990-2009-p).
19. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. — Киев : Наук. думка, 1975. — 352 с.

20. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. — Киев : Наук. думка, 1988. — 248 с.
21. *Шестопалов В.М., Руденко Ю.Ф., Соботович Э.В., Бривитц В., Шибецкий Ю.А., Шишиц И.Ю., Белевцев Р.Я., Миколайчук Е.А., Шимкив А.М., Гриценко Н.Н., Яковлев Е.А., Проскура Н.И., Корчагин П.А., Стеценко Б.Д., Богуславский А.С., Токаревский В.В., Азимов А.Т., Бондаренко Я.И., Зайонц И.О., Токаревский А.В., Колябина И.Л., Литвинский Ю.В., Бобровский В.А., Манькин В.И.* Изоляция радиоактивных отходов в недрах Украины (проблемы и возможные решения). — Киев : Науч.-инж. центр радиогидроэкол. полигон. исследований НАН Украины, 2006. — 398 с.
22. *Coster H.M.* Die Berechnung Kristallchemischer Strukturformeln von 2:1 — sdiichtsilikaten unter Berücksichtigung der gemessenen Zwischenschichtladungen und Kationenumtansuchkapazitäten, sowie die Darstellung der Ladungsverteilung der Struktur mittels Dreiecks koordinaten // *Clays Minerals*. — 1977. — **12**, № 1. — P. 45—54.
23. *Design and production of the KBS-3 repository.* Technical Report. SKB. TR-10-12. — Publ. of Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, 56 p. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-10-12.pdf](http://www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-10-12.pdf) (Дата звернення 15.02.2018).
24. *Geological disposal. A review of the development of bentonite barriers in the KBS-3V disposal concept.* NDA Technical Note no. 21665941. — 2014. — 84 p. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [www.iaea.org/inis/collection/.../\\_Public/27/.../27042304.pdf](http://www.iaea.org/inis/collection/.../_Public/27/.../27042304.pdf) (Дата звернення 15.02.2018).
25. *Karland O., Olsson S., Nilsson U.* Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials (Technical Report TR-06-30). — Stockholm Sweden: Svensk Kärnbränslehantering AB, 2006. — 112 p. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-06-30.pdf](http://www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-06-30.pdf) (Дата звернення 15.02.2018).
26. *Laine H., Karttunen P.* Long-Term Stability of Bentonite: A Literature Review (Working Report 2010-53). — Oulkuoto, Finland : Posiva OY, 2010. — 132 p. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [www.posiva.fi/files/1345/WR\\_2010-53web.pdf](http://www.posiva.fi/files/1345/WR_2010-53web.pdf). (Дата звернення 15.02.2018).
27. *Powder diffraction file 2003.* PDF-2, Database. Sef. 1-89. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://researchgate.net....XRD Analysis>. (Дата звернення 15.02.2018).
28. *Russell S.B., Simmons G.R.* Engineered barrier system for a deep geological repository in Canada // Proc. 10th Int. High-Level Radioactive Waste Management Conf. (Las Vegas, NV, March 30-April 2, 2003). — American Nuclear Society: La Grange Park, IL, 2003. — P. 563—570. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [www.ans.org](http://www.ans.org) > ANS Store > Proceedings (Дата звернення 15.02.2018).
29. *Tripathy S., Thomas H.R., Stratos P.* Response of Compacted Bentonites to Thermal and Thermo-Hydraulic Loadings at High Temperatures // *Geosciences*. — 2017. — **7** (3). — P. 53, doi: <https://doi.org/10.3390/geosciences7030053>
30. *The management system for the disposal of radioactive waste.* IAEA Safety Standards Series No. GS-G-3.4, Vienna. — 2008. — 85 p. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [https://www-pub.iaea.org/MTCD/.../PDF/Pub1330\\_web.pdf](https://www-pub.iaea.org/MTCD/.../PDF/Pub1330_web.pdf) (Дата звернення 15.02.2018).

Надійшла 15.02.2018

## REFERENCES

1. Bregg, U.L. and Klaringbull, G.F. (1967), *Structure of minerals*, Mir, Moscow, RU, 390 p.
2. Goldberg, V.M. and Skvortsov, N.P. (1986), *Penetration and filtration in clays*, Nedra, Moscow, RU, 160 p.
3. Grim, R.E. (1967), *Mineralogy and practical application of clays translated from*, English by Finko, V.I. and Chekin, S.S., Publ. House Mir, Moscow, RU, 512 p.
4. Drits, V.A. and Kossovskaya, A.G. (1980), *Lithology and Mineral Resources*, No. 10, RU, pp. 3-23.
5. Drits, V.A., Dainiak, L.G. and Slonimskaya, M.V. (1981), *USSR Academy of Sci. Newsletter. Geol. series*, No. 12, RU, pp 87-98.
6. Drits, V.A. and Kossovskaya, A.G. (1990), *Clay minerals: smectites, mixed layers formations*, Nauka, Moscow, RU, 214 p.
7. Koliabina, I.L., Subbotin, A.H., Derevska, K.I. and Shumlyansky, V.O. (2011), *Mineral sorbents for the protective layer of near-surface radioactive waste repositories*, Lohos press, Kyiv, UA, 208 p.
8. Kosorukov, P.A., Kosorukov, A.A., Nadel, L.G. and Pertsov, N.V. (2003), *Reports of NAS of Ukraine*, No. 10, Kyiv, UA, pp. 154-159.
9. Kosorukov, P.A., Kosorukov, A.A., Nadel, L.G. and Pertsov, N.V. (2003), *Reports of NAS of Ukraine*, No. 11, Kyiv, UA, pp. 137-141.
10. Laverov, N.P., Omelyanenko, B.I. and Yudinsev, S.V. (2004), Vol. 46, No. 1, RU, pp. 27-42.
11. Martsin, I.I., Kosorukov, P.A., Nadel, L.G., Ukrainets, I.I., Mihaylik, V.A. and Shpak, L.L. (2006), *Ukr. Chem. J.*, Vol. 72, No. 4, Kyiv, UA, pp. 91-95.
12. Shcherbak, M.P. and Hoshovskiy, S.V. (eds) (2006), *Metallic and nonmetallic minerals of Ukraine. Vol. 2. Non-metallic minerals*, Publ. House, Center of Europe, Kyiv, Lviv, UA, 552 p.
13. (2017), *Mineral Resources of Ukraine*, State Research and Production Enterprise "State Information Geological Fund of Ukraine", Kyiv, UA, 268 p.

14. Chukhrov, F.V. (ed) (1992), *Minerals, Directory*, Vol. 10, Iss. 2, Nauka, Moscow, RU, 662 p.
15. Ovcharenko, F.D., Kirichenko, N.G., Kovalenko, D.N. and Rastrenenko, A.I. (1958), *Ukrainian Bentonites*, Publ. House of AS of USSR, Kyiv, UA, 100 p.
16. Ovcharenko, F.D., Kirichenko, N.G., Ostrovskaya, A.B. and Dovgiy, M.G. (1996), *Cherkasy deposit of bentonite and palygorskite clays*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 124 p.
17. Pavlov, H.H. and Hozhyk, A.P. (2009), *Lithology bases*, Publ. House of KNU, Kyiv, UA, 38 p., available at: <https://studfiles.net/preview/3351156/> (Accessed 15.02.2018).
18. (2009), *Strategy of Radioactive Waste Management in Ukraine, approved by the Cabinet of Ministers of Ukraine decree № 909-r*, 19 Aug. 2009, UA, available at: [zakon.rada.gov.ua/go/990-2009-p](http://zakon.rada.gov.ua/go/990-2009-p) (Accessed 15.02.2018).
19. Tarasevich, Yu.I. and Ovcharenko, F.D. (1975), *Adsorption on clay minerals*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 352 p.
20. Tarasevich, Yu.I. (1988), *Structure and chemical properties of layered silicates surface*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 248 p.
21. Shestopalov, V.M., Rudenko, Yu.F., Sobotovich, E. V. Brevitc, V., Shibeckij, Yu.A., Shishic, I.Yu., Belevcev, R.Ya., Mikolajchuk, E.A., Shimkiv, A.M., Gricenko, N.N., Yakovlev, E.A., Proskura, N.I., Korchagin, P.A., Stecenko, B.D., Boguslavskij, A.S., Tokarevskij, V.V., Azimov, A.T., Bondarenko, Ya.I., Zajonc, I.O., Tokarevskij, A.V., Kolyabina, I.L., Litvinskij, Yu.V., Bobrovskij, V.A. and Mankin, V.I. (2006), *Isolation of radioactive waste in the depths of Ukraine (problems and possible solutions)*, NAS of Ukraine, Kyiv, UA, 398 p.
22. Coster, H.M. (1977), *Clays Minerals*, Vol. 12, No. 1, pp. 45-54.
23. *Design and production of the KBS-3 repository (Technical Report TR-10-12)*, Publ. of Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, 56 p., available at: [www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-10-12.pdf](http://www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-10-12.pdf) (Accessed 15.02.2018).
24. (2014), *Geological disposal. A review of the development of bentonite barriers in the KBS-3V disposal concept*. NDA Technical Note No. 21665941, 84 p., available at: [www.iaea.org/inis/collection/.../\\_Public/27/.../27042304.pdf](http://www.iaea.org/inis/collection/.../_Public/27/.../27042304.pdf) (Accessed 15.02.2018).
25. Karnland, O., Olsson, S. and Nilsson, U. (2006), *Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials (Technical Report TR-06-30)*, Publ. of Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, 112 p., available at: [www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-06-30.pdf](http://www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-06-30.pdf) (Accessed 15.02.2018).
26. Laine, H. and Karttunen, H. (2010), *Long-Term Stability of Bentonite: A Literature Review (Working Report 2010-53)*, Olkiluoto, Finland, Posiva OY, 132 p.
27. (2003), *Powder diffraction file 2003. PDF-2*, Database. Sef. 1-89, available at: <https://researchgate.net....XRD> Analysis. (Accessed 15.02.2018).
28. Russell, S.B. and Simmons, G.R. (2003), *10th Int. High-Level Radioactive Waste Management Conf. Proceedings*, Las Vegas, NV, 30 March-April 2, 2003, pp. 563-570, available at: [www.ans.org](http://www.ans.org) > ANS Store > Proceedings.
29. Tripathy, S., Thomas, H.R. and Stratos, P. (2017), *Geosciences*, Vol. 7 (3), p. 53, doi: <https://doi.org/10.3390/geosciences7030053>
30. (2008), *The management system for the disposal of radioactive waste*. IAEA Safety Standards Series No. GS-G-3.4, Publ. of IAEA, Vienna, 2008, 85 p., available at: [https://www-pub.iaea.org/MTCD/.../PDF/Pub1330\\_web.pdf](https://www-pub.iaea.org/MTCD/.../PDF/Pub1330_web.pdf) (Accessed 15.02.2018).

Received 15.02.2018

Б.Г. Шабалин <sup>1</sup>, Е.Н. Лавриненко <sup>1,2</sup>, П.А. Косоруков <sup>3</sup>, С.П. Бугера <sup>1</sup>

<sup>1</sup> ГУ "Институт геохимии окружающей среды НАН Украины"

03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34-а

E-mail: b\_shabalin@ukr.net

<sup>2</sup> Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

03142, г. Киев, Украина, ул. Кржижановского, 3

<sup>3</sup> Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины

03142, г. Киев, Украина, б-р Акад. Вернадского, 42

#### ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ СМЕКТИТОВЫХ ГЛИН УКРАИНЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ХРАНИЛИЩА РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Несмотря на то, что Украина владеет значительными запасами бентонитовых глин, целенаправленные исследования пригодности их использования в качестве буферных материалов геологического хранилища радиоактивных отходов до настоящего времени не проводились. В статье проанализирован минерально-сырьевой потенциал бентонитовых глин Украины; рассмотрены химический и минеральный состав бентонитовых пород; описаны кристаллохимические характеристики породообразующих глинистых минералов, особенности которых оказывают влияние на изоляционные свойства бентонитового буфера; показана перспективность использования бентонитового буфера при проектировании геологического хранилища. Признано целесообразным включить в будущую концепцию и программу создания в Украине геологического хранилища детальное изучение потенциальных природных источников бентонита и выполнение комплексных экспериментальных исследований на бентонитовых технологических изделиях (гранулы, блоки) минералого-геохимических процессов, которые могут сопро-

вождать трансформацию бентонитового буфера и изменение его свойств в условиях геологического хранилища. Ожидается, что такой всесторонний анализ позволит спрогнозировать долговременную устойчивость бентонитового буфера и определить критерии оценки бентонитового сырья для создания украинского геологического хранилища.

*Ключевые слова:* геологическое хранилище радиоактивных отходов, месторождения бентонитовых глин Украины, минеральный состав бентонитов, кристаллохимические особенности бентонитов.

*B.G. Shabalin*<sup>1</sup>, *O.M. Lavrynenko*<sup>1,2</sup>, *P.O. Kosorukov*<sup>3</sup>, *S.P. Bugera*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine"

34a, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: b\_shabalin@ukr.net

<sup>2</sup> I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine

3, Krzhizhanovsky Str., Ukraine, Kyiv, 03142

<sup>3</sup> F.D. Ovcharenko Institute of Bio-Colloid Chemistry of the NAS of Ukraine

42, Acad. Vernadsky Boulevard, Kyiv, Ukraine, 03142

#### THE PERSPECTIVES OF THE NATURAL SMECTITE CLAY APPLICATION FOR THE CREATION OF A GEOLOGICAL REPOSITORY OF RADIOACTIVE WASTE IN UKRAINE

Despite the fact that Ukraine has significant deposits of smectite clay, up to now there have not been any studies aimed at their suitability as buffer materials for the design of the geological repository for radioactive waste. The article deals with: raw mineral potential of bentonite and saponite clays in Ukraine; mineral composition of clay rocks and the crystallochemical characteristics of the main clay minerals; perspectives of using bentonite buffer during geological storage design. For the creation of a future conceptual program for a geological repository in Ukraine it was considered necessary to include a detailed study of potential natural sources of bentonite, as well as a complex experimental study of mineralogical and geochemical processes that accompany transformation of bentonite buffer under geological repository conditions. It is expected that such a comprehensive analysis will allow predicting long-term stability of bentonite buffer and assessing the safety of the geological repository as a whole.

*Keywords:* geological repository of radioactive waste, deposits of bentonite clays in Ukraine, mineral composition of bentonites, crystallochemical specificity of bentonites.