

Б. Г. Шабалін, К. К. Ярошенко, С. П. Бугера

ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України»,  
просп. Академіка Палладіна, 34а, Київ, 03142, Україна

## Особливості сорбції/десорбції $^{137}\text{Cs}$ бентонітовими глинами Черкаського родовища з модельних розчинів ґрунтових вод сховищ захоронення радіоактивних відходів комплексу виробництв «Вектор»

**Ключові слова:**  
сховища для захоронення  
радіоактивних відходів,  
бентоніт,  
Черкаське родовище,  
сорбція, десорбція,  
цезій

Головною особливістю бентонітових глин є висока сорбційна здатність щодо різних радіонуклідів. У статичному режимі проведено дослідження кінетики сорбції  $^{137}\text{Cs}$  природними і промислово-модифікованими содою (ПБА-20) зразками бентонітових глин Черкаського родовища бентонітових і палигорськітових глин з модельних розчинів ґрунтових вод сховищ захоронення радіоактивних відходів комплексу виробництв «Вектор» за різних рН і мінералізації розчину. Десорбцію сорбованих зразків вивчали в дистильованій воді й ацетатно-амонійному буферному розчині. Значення ступеня сорбції (S) для  $^{137}\text{Cs}$  на модифікованих зразках перевищує 90%, для природного бентоніту цей показник нижчий (близько 83–85%). На обох різновидах бентоніту зі збільшенням часу їхнього контакту з водним розчином і рН відбувається перерозподіл водорозчинної, іонообмінної та фіксованої форм радіонукліда, а частка останніх, які не беруть участі в процесах міграції, збільшується, що вказує на спроможність бентонітів тривалий час ефективно іммобілізувати радіонукліди. Показано, що Na-модифікований бентоніт має більшу частку сорбції в іонообмінну та фіксовану форми в порівнянні з природним бентонітом і під час його застосування збільшується вірогідність необоротної фіксації мігруючих радіонуклідів за неоптимальних умов сорбції (високі рН (>11) вод після тривалого контакту з цементно-бетонними компонентами системи інженерних бар'єрів), і таким чином підвищується екологічна безпека сховища. Показано, що бентонітові глини Черкаського родовища можуть бути ефективним матеріалом для створення протиміграційних бар'єрів I і II черг поверхневих/приповерхневих сховищ для захоронення радіоактивних відходів у комплексі виробництв «Вектор». Водночас питання практичного застосування бентонітових глин Черкаського родовища для точних прогнозів забезпечення захоронення радіоактивних відходів чорнобильського походження вимагає подальшого вивчення сорбційно-десорбційних характеристик бентонітової глини до інших продуктів поділу та актинідів.

### Вступ

Результати моніторингу підземних вод Чорнобильської зони відчуження (ЧЗВ) показують, що

головними джерелами їхнього забруднення є радіоактивні відходи (РАВ), що накопичені в окремих пунктах тимчасової локалізації РАВ (ПТЛРВ — 9 об'єктів та більше 800 траншей і буртів), пунктах захоронення

© Б. Г. Шабалін, К. К. Ярошенко, С. П. Бугера, 2021

РАВ (ПЗРВ — 3 об'єкти) [1] і будуть накопичуватись у сховищах, які нині введені в експлуатацію або будуть вводиться у майбутньому відповідно до генерального плану створення сховищ РАВ на території майданчика комплексу виробництв (КВ) «Вектор». При цьому головна увага повинна відводитись системі інженерних бар'єрів (СІБ) сховищ для запобігання контакту РАВ з ґрунтовими водами та утримання радіонуклідів у зоні захоронення, навіть якщо такий контакт матиме місце. Основною вимогою до матеріалів СІБ є геологічна сумісність з геологічним середовищем місць захоронення. Найбільше цій вимозі відповідають глини як компоненти підстильного бар'єра, однією з головних функцій якого є обмеження поширення радіонуклідів за межі сховища завдяки сорбційній здатності глини (функція утримання). Враховуючи досить значні площі сховищ і відповідно великі об'єми бентонітових глин, вибір глин базується на використанні дешевої сировини (природних глин) або модифікованих глин з доступними реагентами для модифікації, які не потребують складного технологічного обладнання.

Захоронення короткоіснуючих низько- і середньоактивних відходів (КІ НСАВ) чорнобильського походження (з можливістю захоронення РАВ АЕС ДП «НАЕК «Енергоатом») у КВ «Вектор» передбачається у приповерхневих сховищах типів ТРВ-1 (рис. 1), ТРВ-2 і СОПСТРВ. Проектний строк експлуатації сховищ 30 років, а тривалість адміністративного контролю після закриття сховищ 300 років. Системи інженерних бар'єрів вищезгаданих сховищ включають в основу сховищ сорбційний шар з підстильною бентонітовою глиною.

За відсутності аварійних позаштатних подій радіонукліди зі сховищ, як правило, можуть бути залучені до процесів водного перенесення тільки після суттєвого руйнування (деградації) СІБ [2]. В умовах відсутності надійних методів прогнозування довгострокової поведінки матеріалів СІБ для оцінки безпеки зазвичай керуються вкрай консервативними (песимістичними) оцінками degradaції СІБ. Зазначені міркування стосуються і сховищ ЧЗВ, для яких є значні прогалини в частині їхньої виконавчої будівельної документації, даних про характеристики РАВ, сучасний стан і degradaцію СІБ з часом, відсутність нормативних вимог до глин як компонентів СІБ сховищ, зокрема основних показників складу і фізико-хімічних властивостей.

Для оцінки безпеки і впливу на довкілля сховищ повинні використовуватись дані хімічних аналізів

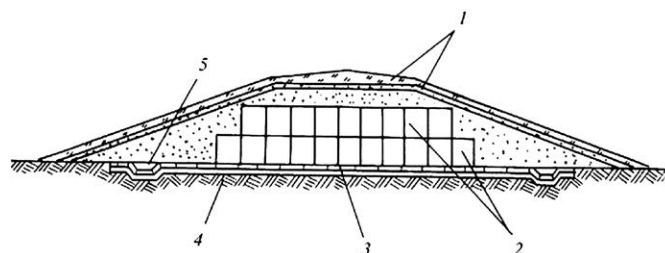


Рис. 1. Принципова схема сховища типу ТРВ-1:  
1 — бар'єр покривного екрана — верхній гідроізоляційний шар; 2 — упаковки ТРВ; 3 — основа; 4 — бар'єр підстильного екрана — нижній сорбційний шар сховища з підстильною глиною; 5 — дренажна система

ґрунтових вод майданчика, включаючи показники сорбції підстильної бентонітової глини за присутності ґрунтових вод.

Одним із найперспективніших родовищ бентонітових глин, яке може використовуватись як основний компонент підстильних екранів сховищ РАВ, слід вважати Черкаське родовище бентонітових і палигорськітових глин — найбільше в Україні (близько 80% всіх балансових запасів бентонітів країни) і одне з найбільших у Європі [3–5].

Мета роботи — дослідження кінетики сорбції/десорбції  $^{137}\text{Cs}$  бентонітовими глинами Черкаського родовища з модельних ґрунтових вод сховищ захоронення радіоактивних відходів КВ «Вектор».

### Експериментальна частина

**Вихідні зразки бентонітів.** Для проведення дослідів як вихідні речовини використовували природні бентонітові зразки зелено-жовто-сірого кольору кар'єру Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар) з верхньої частини II шару (3,0–6,0 м) і промислово-модифікований содою (Na-модифікований, ПБА-20). Найпоширенішими фракціями бентонітів є крупнопелітові і тонкопелітові колоїдальні частинки розміром  $d = 0,005\text{--}0,001$  мм (78,3–83,1%) [6]. На мікрофотографіях бентонітів виділяються щільні мікроагрегати різної конфігурації, часто з чіткими контурами, а також контури окремих тонкодисперсних лускуватих частинок, інколи подовженої жолобоподібної форми, які пов'язані з кристалохімічними особливостями монтморилоніту (головний породотвірний глинистий мінерал бентонітів). Середній розмір первинних частинок не перевищує 30 нм (за результатами електронної мікроскопії), і такі морфологічні форми є характерними для переважної більшості бентоні-

тів, що мають високу колоїдальність [7]. Щільність твердої частини зразків бентонітів за природної вологості  $1,75 \pm 2,02 \text{ г/см}^3$ . Хімічний і мінеральний склад бентонітових порід, кристалохімічні особливості та колоїдно-хімічні характеристики монтморилоніту Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар) досліджено в роботі [3].

Мінеральний склад за даними рентгеноструктурних досліджень (дифрактометр Shimadzu XRD-6000) седиментаційно розділених природного і «содового» бентонітів ідентичний і містить (мас. %) монтморилоніту — 65–70, кварцу — 20–25, кальциту — 3–5, колініту — 3–5, слюди — 5 і польового шпату — 3 [3]. Високий вміст кварцу після седиментаційного розділення обумовлений його високою дисперсністю. Ємність катіонного обміну для природного бентоніту в середньому  $0,73\text{--}0,78 \text{ мг-екв/г}$  [3], а питома поверхня, визначена за адсорбцією газоподібного азоту (метод BET), знаходиться в діапазоні  $36\text{--}40 \text{ м}^2/\text{г}$  [8], для Na-модифікованого бентоніту —  $89 \text{ м}^2/\text{г}$  [9].

**Таблиця 1. Склад вихідного модельного розчину ґрунтових вод**

Сіль/речовина	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Іонний склад розчину			
		Катіони	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Аніони	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31,6	Na <sup>+</sup>	31,2	Cl <sup>-</sup>	42,4
CaCl <sub>2</sub>	44,4	Ca <sup>2+</sup>	16	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	27,2
KNO <sub>3</sub>	8,5	K <sup>+</sup>	3,3	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	68,9
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	5	Fe <sup>2+</sup>	1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,2
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	40,2	Mg <sup>2+</sup>	4,8	–	–
NaHCO <sub>3</sub>	94	–	–	–	–
Мінералізація	200	–			

**Модельний розчин ґрунтової води.** Склад модельного розчину для експериментів, наближений до усередненого складу гідро-карбонатно-кальцієвих ґрунтових вод майданчиків сховищ для захоронення РАВ [10], наведено в табл. 1. Використовували розчини за різних значень рН: 1) 6,5 (без додавання NaOH); 2) 9,0; 3) 11,0 (рН доводили за допомогою NaOH). До модельного розчину додавали мітку радіоактивного ізотопу <sup>137</sup>Cs (T<sub>1/2</sub> = 30,17 років) визначеної активності. Вихідна питома активність радіонукліда <sup>137</sup>Cs в розчині  $5,84 \cdot 10^4 \text{ Бк/дм}^3$  ( $1,77 \cdot 10^{-8}/\text{дм}^3$ ), відносна похибка 0,7 %.

## Методика сорбційних досліджень

1. Підготовлено наважки по 0,5 г досліджуваних бентонітів. Кожну наважку заливали 50 см<sup>3</sup> модельного розчину з різним вихідним значенням рН. Відношення твердої і рідкої фаз 1 : 100. Проби залишали на 24 год без перемішування і з періодичним перемішуванням (шейкером) за температури  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , оскільки рівноважні (квазірівноважні) значення сорбції встановлюються менш ніж за 24 год [11].

2. Після закінчення відповідного інтервалу часу сорбції розчини фільтрували на вакуумному насосі через капроновий мікропористий мембранний фільтр (розмір пор 0,2 мкм) та проводили вимірювання залишкової активності <sup>137</sup>Cs в розчині γ-спектрометром «АТОЛЛ-1М». Відносна похибка за 24 год контакту «сорбент — розчин» для досліджуваних бентонітів становила: природний — 1,9–2,1 %, Na-модифікований — 2,4–2,7 %.

3. Після проведення сорбції визначали фізико-хімічні форми сорбції радіонукліда (водорозчинної та іонообмінної) методом послідовного вилугування. Сорбент заливали 50 см<sup>3</sup> дистильованої води, для визначення частки водорозчинної форми витримували в контакті впродовж 24 год при періодичному перемішуванні. Далі розчин фільтрували аналогічним до п. 2 способом, а бентоніт повторно заливали 50 см<sup>3</sup> ацетатно-амонійного буферного розчину (рН = 5) та витримували в контакті впродовж 24 год для визначення частки іонообмінно-сорбованого радіонукліда. Розчин знову фільтрували аналогічним способом. У кожному фільтраті визначали ступінь десорбції радіонукліда, вимірюючи активність в розчинах — десорбатах. Частку фіксованої форми сорбції визначали за різницею сорбованого та сумою десорбованого дистильованою водою та ацетатно-амонійним буферним розчином радіонукліда:

$$S_{\text{фікс}} = S_{\text{заг}} - (S_{\text{вод}} + S_{\text{іон}}). \quad (1)$$

З отриманих даних розраховували значення ступеня сорбції (S) і коефіцієнт міжфазового розподілу: сорбції (Kd), іонообмінної (Kd<sub>іон</sub>) і фіксованої форм (Kd<sub>фікс</sub>).

Ступінь сорбції (S, %) визначали як частку радіонукліда, що потрапляє із розчину в тверду фазу (сорбент), і розраховували за формулою

$$S = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

де C<sub>0</sub> — початкова концентрація радіонукліда в розчині, Бк/см<sup>3</sup>; C — рівноважна концентрація радіону-

кліда в розчині, Бк/см<sup>3</sup>. Аналогічно для форм фіксації радіонукліда.

Коефіцієнт міжфазового розподілу ( $K_d$ , см<sup>3</sup>/г) дорівнює відношенню кількості сорбованого за допомогою сорбенту радіонукліда до його вмісту в розчині:

$$K_d = \frac{N}{C} = \left( \frac{C_0 - C}{C} \right) \cdot \left( \frac{V}{m} \right), \quad (3)$$

де  $N$  — кількість радіонукліда в сорбенті, Бк/г;  $V$  — об'єм рідкої фази, см<sup>3</sup>;  $m$  — маса сорбенту, г.

### Результати та їхнє обговорення

Потрапляння інфільтраційних та ґрунтових вод до сховища внаслідок руйнування СІБ може призводити до поступового вилуговування цементно-бетонних компонентів СІБ усередині сховища (матриць, піщано-цементних буферних матеріалів тощо), що у свою чергу підвищує рН інфільтраційних вод у сховищі. Тому сорбційні властивості бентонітів окремо досліджували у трьох модельних розчинах із різними рН.

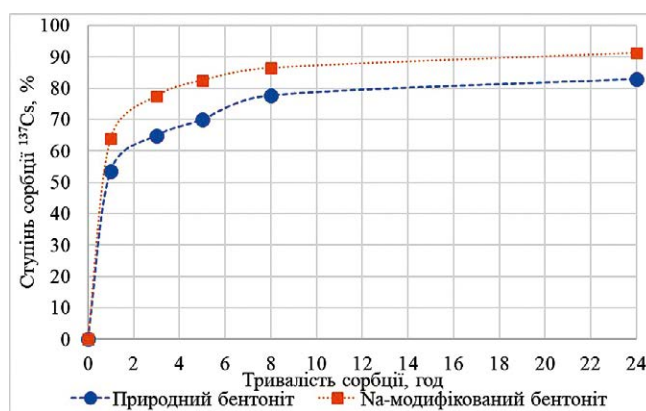
Механізм сорбції радіонуклідів бентонітовими глинами можна пояснити специфікою будови й неоднорідністю поверхні насамперед монтморилоніту, пов'язаної з наявністю адсорбційних центрів різної природи — обмінних катіонів, атомів кисню і гідроксильних груп на базальних гранях глинистих частинок, координаційно ненасичених іонів  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ . Механізм адсорбції пояснюється утворенням водневих зв'язків радіонуклідів з активними позитивно зарядженими комплексами монтморилонітових частинок, а селективність (вибірковість) та ефективність адсорбції бентонітів обумовлена стеричними факторами: розміром гідратованих катіонів цезію і наявністю пор [12].

Для бентонітових глин іонний обмін у міжшаровому просторі (FES-центри, Frayed Edge Sites [13]) є домінуючим механізмом поглинання радіонукліда  $^{137}\text{Cs}$  і становить близько 80–85 % від загальної сорбції [14, 15]. Водночас для іонів  $\text{Cs}^+$  показано [16] значний внесок неселективних сорбційних центрів (15–20 %) на базальній поверхні (RES-центри, Regular Exchange Sites) за рахунок утворення зв'язків  $\text{Cs}-\text{O}$  тетраедричної сітки монтморилоніту, які втрачають спроможність до десорбції.

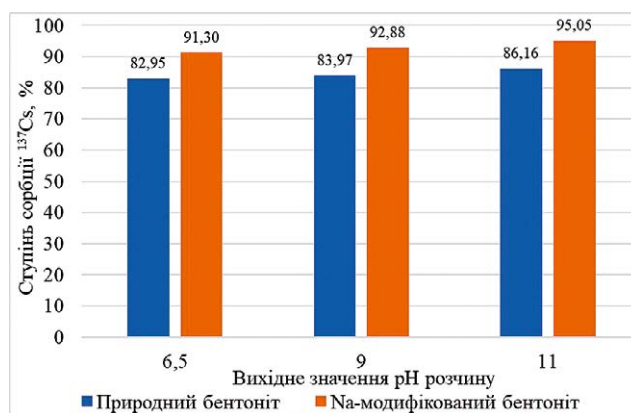
У роботі [17] наведено результати досліджень сорбційних експериментів за умов відношення твердої і рідкої фаз  $T:P = 1:100$ . Вихідна концентрація радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$  в розчині  $1,4 \cdot 10^{-10}$  моль/дм<sup>3</sup>. Зна-

чення рН для робочих розчинів доводили до 7,2–8,0 водним розчином  $\text{NaOH}$ . Сорбційна спроможність по відношенню  $^{137}\text{Cs}$  становила більше 80 % для природних  $\text{Mg}$ -,  $\text{Ca}$ -форм і 73 % для  $\text{Na}$ -форми. Для насичених цезієм розчинів 1 г/дм<sup>3</sup> (гранична сорбційна ємність бентонітів) при відношенні  $T:P = 1:50$  сорбційна спроможність дашуківського  $\text{Na}$ -модифікованого бентоніту становила близько 85 % [18]. Нами отримано близькі величини.

Рівновага між бентонітовою глиною і розчином установлюється за 10–12 год (без перемішування), а ступінь загальної сорбції  $^{137}\text{Cs}$  за рівноважних умов становить близько 83 (природний бентоніт) і 90 % ( $\text{Na}$ -модифікований) (рис. 2, а).



а



б

Рис 2. Залежність ступеня загальної сорбції від часу (а) і рівноважних значень ступеня загальної сорбції від рН розчину (б) (без перемішування)

За перемішування рівноважні умови досягаються за 7–8 год, а ступінь загальної сорбції досягає 97–98 %. У  $\text{Na}$ -модифікованому бентоніті відбувається часткове заміщення натрієм катіонів кальцію і магнію в міжшаровому просторі природного бен-

тоніту і, як наслідок, зменшення розмірів частинок бентоніту і збільшення питомої поверхні, що призводить до збільшення сорбції радіонуклідів. Збільшення рН розчину призводить до незначного збільшення ступеня сорбції (на кілька %) (див. рис. 2, б), що вказує на переважний іонообмінний механізм сорбції  $^{137}\text{Cs}$  у міжшаровому просторі.

Специфічність і сорбційна ємність бентонітових глин щодо  $^{137}\text{Cs}$  (або інших радіонуклідів) також визначається питомою поверхнею та мікропористістю [12, 19]. Зразкам Na-модифікованого бентоніту притаманна збільшена порівняно з природним бентонітом питома поверхня та мікропористість [8, 9], що пояснюється спроможністю Na-модифікованого бентоніту до самодиспергування (зменшення розмірів частинок і значним збільшенням кількості їх в одиниці об'єму), яке призводить до збільшення питомої поверхні та селективності обмінних центрів [20]. Отримані нами ступені сорбції (див. рис. 2, а) узгоджуються з величинами питомої поверхні [21].

Одним із методів оцінки сорбційних властивостей бентонітових глин щодо радіонуклідів є визначення фізико-хімічних форм їхньої фіксації, які надають важливу інформацію про міцність їхнього поглинання й повинні бути враховані під час оцінювання безпеки сховища РАВ, оскільки ореол забруднення геологічного середовища напряму пов'язаний з фізико-хімічними формами фіксації радіонуклідів [22, 23].

Інтенсивність десорбції залежить від ступеня кристалічності, наявності порушень у впорядкованості шарів та інших дефектів у структурі монтмо-

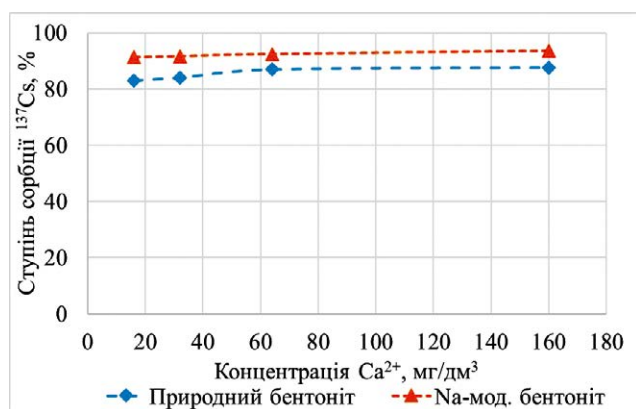
рилоніту [24]. Як випливає з даних табл. 2, відбувається перерозподіл форм у різновидах бентонітів зі збільшенням рН розчину. Для обох бентонітів зі збільшенням рН зменшується частка водорозчинної форми і збільшуються частки іонообмінної та фіксованої форм. Водорозчинна форма фіксації, яка відповідає за винесення радіонуклідів з підстильного екрана сховища, становить кілька відсотків від загальної форми, що узгоджується з даними [25, 26], іонообмінна форма становить основну частину загальної сорбції — 50–60 %, фіксована — від 20 до 40 %, при цьому частка фіксованої форми Na-модифікованого бентоніту в 2 рази перевищує аналогічний показник природного бентоніту. Аналіз результатів розподілу фізико-хімічних форм  $^{137}\text{Cs}$  між гранулометричними фракціями показує, що міцно фіксована форма  $^{137}\text{Cs}$  зв'язана переважно з дрібнодисперсною складовою глин, а іонообмінна — крупнодисперсною фракцією [18].

З табл. 2 видно, що для Na-модифікованого бентоніту найбільш виразно збільшується частка сорбції, що припадає на фіксовану форму. Збільшення саме частки сорбції у фіксовану форму об'єктивно вказує на перевагу застосування Na-модифікованого бентоніту як матеріалу для створення протиміграційних бар'єрів поверхневих/приповерхневих сховищ, оскільки збільшується ймовірність необоротної фіксації мігруючих радіонуклідів.

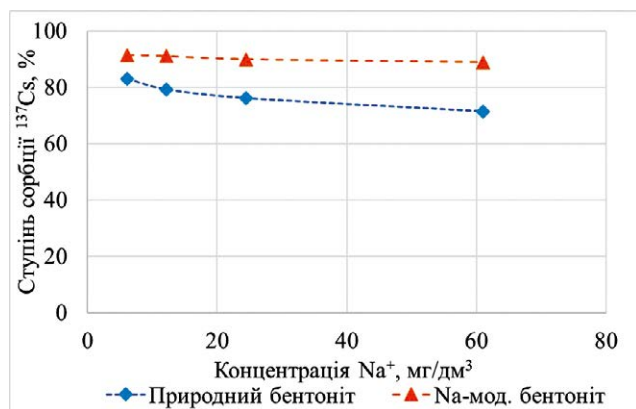
Сорбція радіонуклідів залежить від концентрації конкуруючих катіонів у водному розчині, від іонної сили (мінералізації) у всьому діапазоні значень рН.

**Таблиця 2. Результати сорбції/десорбції радіонукліда  $^{137}\text{Cs}$  природним і Na-модифікованим бентонітом з модельної ґрунтової води ЧЗВ за різних рН**

Сорбція				Водорозчинна форма	Іонообмінна форма	Фіксована форма	$Kd_{\text{зар}}$ , мл/г	$Kd_{\text{іон}}$ , мл/г	$Kd_{\text{фікс}}$ , мл/г
№ проби	рН розчину вихідного, од. рН	рН розчину кінцевого, од. рН	Ступінь сорбції $^{137}\text{Cs}$ (S), %	Десорбція дистильованою водою	Десорбція ацетатноамонійним буфером	Недесорбований залишок			
Природний бентоніт									
1	6,5	7,5	82,95	7,89	60,25	14,81	$4,86 \cdot 10^2$	$3,53 \cdot 10^2$	$0,87 \cdot 10^2$
2	9,0	7,7	83,77	6,34	61,77	15,66	$5,16 \cdot 10^2$	$3,80 \cdot 10^2$	$0,96 \cdot 10^2$
3	11,0	8,9	86,16	5,11	63,73	17,32	$6,23 \cdot 10^2$	$4,61 \cdot 10^2$	$1,25 \cdot 10^2$
Na-модифікований бентоніт									
1	6,5	8,9	91,30	5,07	51,17	35,06	$1,050 \cdot 10^3$	$5,88 \cdot 10^2$	$4,08 \cdot 10^2$
2	9,0	8,95	92,12	4,31	55,98	31,83	$1,170 \cdot 10^3$	$7,11 \cdot 10^2$	$4,04 \cdot 10^2$
3	11,0	10,05	93,37	3,27	59,94	30,16	$1,408 \cdot 10^3$	$9,04 \cdot 10^2$	$4,55 \cdot 10^2$



а



б

Рис. 3. Залежність ступеня сорбції радіонукліда  $^{137}\text{Cs}$  від концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  (рН = 6,5) (а) і концентрації іонів  $\text{Na}^{+}$  (б), рН = 6,5

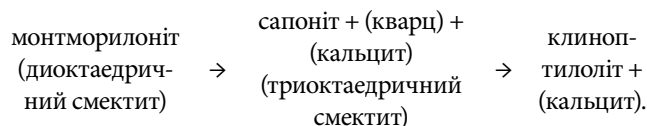
Присутність конкуруючих катіонів у ґрунтових водах майданчиків розташування сховищ РАВ ЧЗВ і збільшення їхньої концентрації знижує сорбційну здатність глинистої компоненти підстильного екрана сховища.

Зі збільшенням іонної сили (мінералізації) розчину за рахунок збільшення концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  у 10 разів у модельному розчині ступінь сорбції  $^{137}\text{Cs}$  практично не змінюється (рис. 3), у той час як збільшення концентрації іонів  $\text{Na}^{+}$  у 2 рази зменшує цей показник на 6–7 %, що пояснюється хімічною аналогією цезію і конкуруючих катіонів (калію і натрію).

Слід мати на увазі процеси іонного обміну натрію на кальцій, які з часом відбуватимуться в Na-модифікованому бентоніті (ПБА-20), і перетворення його з часом у Са-форму, наближену до природного бентоніту [27].

Переваги використання природних бентонітів для спорудження бар'єрів сховищ пов'язані також зі стабільністю їхніх властивостей із плином часу та

можливістю прогнозування потенційної зміни протифільтраційних і протиміграційних властивостей в умовах експлуатації підстильних бар'єрів, про що свідчать археологічні знахідки. З одного боку, однозначно встановлено руйнування залізобетонних будівель, спричинене карбонізацією з кількома типами розчину й лужними рН [28], з іншого — у бентоніті буде відбуватись лише новоутворення мінералів групи монтморилоніту (сапоніт — триоктаедричний смектит) і клиноптилоліту:



При цьому фронт реакції бентоніту обмежується кількома міліметрами [29] і сприятиме підвищенню сорбційних властивостей бентонітів в умовах експлуатації сховища РАВ. Стабільність бентоніту підтверджується результатами термодинамічного моделювання [24], за якими було проведено оцінку впливу властивостей глинистих бентонітових порід на стійкість бар'єрів сховищ РАВ і встановлено, що принаймні впродовж 500 років експлуатації бар'єрів, що складаються з бентонітових або піщано-бентонітових глин, мінеральний склад і властивості бентонітів суттєво не зміняться.

Таким чином, експериментальні дослідження сорбційних властивостей природної і Na-модифікованої бентонітової глини Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар) показують високі сорбційні показники  $^{137}\text{Cs}$  навіть за умов вилуговування в аміачно-ацетатних розчинах (рН = 5). Різниця в сорбційних показниках лежить у межах 7–8 %, а значення ступеня сорбції залишається досить високим — не менше 80 % навіть за підвищеної мінералізації розчинів. Тому використання їх як основного компонента підстильних екранів сховищ РАВ дасть змогу суттєво зменшити або виключити міграцію в зону аерації найбільш дозоутворюючого радіонукліда  $^{137}\text{Cs}$  навіть у разі потрапляння атмосферних опадів і ґрунтових вод у сховище. Довгоіснуючі радіонукліди чорнобильського походження (уран, плутоній, америцій, європій) також будуть надійно зв'язані підстильним екраном з бентонітом, оскільки мають подібні до цезію міграційні властивості. Але для точних прогнозів необхідні лабораторні дослідження сорбційно-десорбційних характеристик бентонітової глини щодо інших продуктів поділу та актинідів ядерного палива — потенційних забруднювачів підземних вод.

## Висновки

1. Bentonітові глини Черкаського родовища бентонітових і палигорськітових глин (Дашуківська ділянка, II шар) мають високу сорбційну спроможність щодо  $^{137}\text{Cs}$ .

2. Na-модифікований («содовий») бентоніт більш ефективно, ніж природний, сорбує  $^{137}\text{Cs}$ , що визначається більшою дисперсністю цієї глини і збагаченням обмінного комплексу іонами натрію за рахунок промислової обробки содою.

3. На природному та Na-модифікованому бентонітах зі збільшенням часу контакту їх із водним розчином і збільшенням рН розчину відбувається перерозподіл водорозчинної, іонообмінної та фіксованої форм  $^{137}\text{Cs}$ , а частка останніх, які не беруть участі в процесах міграції, збільшується, що вказує на їхню спроможність тривалий час ефективно іммобілізувати радіонукліди. Водночас Na-модифікований бентоніт має більшу частку сорбції в іонообмінній і фіксованій формах у порівнянні з природним бентонітом, і в разі його застосування збільшується вірогідність необоротної фіксації мігруючого  $^{137}\text{Cs}$  навіть за консервативних умов (руйнування СІВ) і, отже, підвищується ефективність екологічної безпеки сховища.

4. Bentonітові глини Черкаського родовища можуть бути ефективним матеріалом для створення протиміграційних бар'єрів I і II черг поверхневих/приповерхневих сховищ для захоронення РАВ в КВ «Вектор». Водночас питання практичного застосування бентонітових глин Черкаського родовища для точних прогнозів забезпечення захоронення РАВ чорнобильського походження вимагає подальшого лабораторного вивчення сорбційно-десорбційних характеристик бентонітової глини до інших продуктів поділу та актинідів ядерного палива — потенційних забруднювачів підземних вод.

## Список використаної літератури

1. Чернобыльская катастрофа / под ред. В. Г. Барьяхтара. — Киев : Наукова думка, 1995. — 368 с.
2. Tuutti K. Corrosion of Steel in Concrete / K. Tuutti. — Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1982. — 473 p.
3. Шабалін Б. Г. Перспективи використання природних смектитових глин України для створення геологічного сховища радіоактивних відходів / Б. Г. Шабалін, О. М. Лавриненко, П. О. Косоруков, С. П. Бугера // Мінерал. журнал. — 2018. — Т. 40, № 4. — С. 65–78.
4. Шабалін Б. Г. Перспективи застосування бентонітової сировини і матеріалів на її основі в атомній енергетиці України для підвищення екологічної безпеки під час поводження з радіоактивними відходами / Б. Г. Шабалін // Екологічна безпека та технології захисту довкілля. — 2019. — № 1. — С. 60–69.
5. Ольховик Ю. О. Щодо застосування глинистих порід для забезпечення ізоляції радіоактивних відходів на комплексі «ВЕКТОР» / Ю. О. Ольховик, Б. Г. Шабалін // Екологічна безпека та технології захисту довкілля. — 2019. — № 1. — С. 45–51.
6. Свойства бентонитов как материалов для создания сорбционных барьеров / М. Л. Кулешова, Н. Н. Данченко, В. И. Сергеев, Т. Г. Шимко // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. — 2014. — № 5. — С. 87–95.
7. Дриц В. А. Глинистые минералы: смектиты, смешанно-слоистые образования / В. А. Дриц, А. Г. Коссовская. — Москва: Наука, 1990. — 214 с.
8. Ходикіна М. О. Формування гетероструктур в системі неорганічний носій-нативний ферментний препарат оксиредуктаз: дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.04 — фізична хімія / М. О. Ходикіна. — Київ, 2017. — 136 с.
9. Пилипенко І. В. Синтез і сорбційні властивості монтморилоніту інтеркальованого полігідроксиокомплексами алюмінію і титану / І. В. Пилипенко, І. А. Ковальчук, Б. Ю. Корнілович // Хімія, фізика та технологія поверхні. — 2015. — Т. 6, № 3. — С. 336–342.
10. Shestopalov V. M. Report on scientific and research works. Development of filtration and hydrochemical model. Agreement No. 4967–98-S016 / V. M. Shestopalov. — Scientific and Research Centre. — 1999.
11. Yildiz B. The sorption behavior of Cs + ion on clay minerals and zeolite in radioactive waste management: kinetics and thermodynamics / B. Yildiz, H. N. Erten, M. Kiş // J. Radioanal. Nucl. Chem. — 2011. — Vol. 288. — P. 475–483.
12. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич. — Київ: Наукова думка, 1988. — 248 с.
13. Essington M. E. Soil and Water Chemistry / M. E. Essington. — New York: CRC Press. — 2004. — 534 p.
14. Гончарук В. Роль хімічних форм радіонуклідів у прогнозуванні їхньої поведінки в довкіллі / В. Гончарук, Г. Пшинко // Вісн. НАН України. — 2011. — № 10. — С. 3–17.
15. Radiocesium interaction with clay minerals: Theory and simulation advances Post-Fukushima / M. Okumura, S. Kerisitb, I. C. Bourgc [et al.] // Journal of Environmental Radioactivity. — 2018. — Vol. 189. — P. 135–145.

16. Коноплев А. В. Определение характеристик равновесной селективной сорбции радиоцезия почвами и донными отложениями / А. В. Коноплев, И. В. Коноплева // Геохимия. — 1999. — № 2. — С. 207–214.
17. Сорбция Sr-90 и Cs-137 на монокатионных формах бентонита Таганского месторождения / А. В. Макаров, В. О. Жаркова, Я. Ю. Ершова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. XXXI, № 10. — С. 16–18.
18. Свойства бентонитов как материалов для создания сорбционных барьеров / М. Л. Кулешова, Н. Н. Данченко, В. И. Сергеев, Т. Г. Шимко // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. — 2014. — № 5. — С. 87–95.
19. Дубинин М. М. К проблемам поверхности и пористости адсорбентов / М. М. Дубинин // Известия АН СССР. Сер.: Химия. — 1974. — № 3. — С. 996–1001.
20. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. — Киев : Наукова думка, 1975. — 352 с.
21. Петрушка І. М. Характеристика розподілу діаметра пор природних і модифікованих сорбентів / І. М. Петрушка, О. Д. Тарасович, К. І. Петрушка // Науковий вісник НЛТУ України. — 2013. — Вип. 23, № 7. — С. 102–106.
22. Гончарук В. Роль хімічних форм радіонуклідів у прогнозуванні їхньої поведінки в доквіллі / В. Гончарук, Г. Пшинко // Вісн. НАН України. — 2011. — № 10. — С. 3–17.
23. Давыдов Ю. П. О формах нахождения радионуклидов в почвах, загрязненных в результате аварии на Чернобыльской АЭС / Ю. П. Давыдов, Н. И. Вороник, Н. Н. Шатило, Д. Ю. Давыдов // Радиохимия. — 2002. — Т. 44, № 3. — С. 285–288.
24. Сабодина М. Н. Закономерности поведения радионуклидов при создании техногенногеохимического барьера на основе глин: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: спец. 02.00.14 — Радиохимия / М. Н. Сабодина. — Москва, 2008. — 27 с.
25. Lima E. J. Modification of the structure of natural bentonite and study on the sorption of Cs+ / E. J. Lima, P. Bosch, S. Bulbulian // J. Radioanal. Nucl. Chem. — 1998. — Vol. 237, No. 1–2. — P. 41–45.
26. Бондаренко Г. Н. Кинетика формообразования радионуклидов в почвах как ключевой фактор прогнозирования экологического состояния природной среды / Г. Н. Бондаренко, Л. В. Кононенко, И. Л. Колябина. — Киев : Наукова думка, 2014. — 204 с.
27. Laine H. Long-Term Stability of Bentonite. A Literature Review / H. Laine, P. Karttunen. — POSIVA. Working Report. 2010–53. — 132 p.
28. Neff D. Preservation of historical buildings: understanding of corrosion mechanisms of metallic rebars in concrete / D. Neff, M. V. Elisabeth, V. l'Hostis [et al.] // Proceedings of “Metal 2007” ICOM–CC. Vol. 4. “Study and conservation of composite artefacts”. — 2008. — P. 30–35.
29. 14th Natural Analogue Working Group Workshop (NAWG14). Abstract Book. — Olkiluoto, Finland, June 9–11. — 2015. — 169 p.

**B. H. Shabalin, K. K. Yaroshenko, S. P. Buhera**

*SI “Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine”, 34a, Palladin ave, Kyiv, 03142, Ukraine*

**Peculiarities of  $^{137}\text{Cs}$  Sorption/Desorption by Bentonite Clays of Cherkasy Deposit from Groundwater Model Solutions of Radioactive Waste Disposal Facilities at the “Vector” Production Complex**

The main feature of bentonite clays is their high sorption capacity with respect to various radionuclides. The study of sorption kinetics of  $^{137}\text{Cs}$  was performed in the static mode by natural and industrial soda modified (PBA-20) samples of bentonite clays of Cherkasy deposit of bentonite and paligorskite clays from groundwater model solutions of radioactive waste disposal facilities of “Vector” production complex under various pH and solution mineralisation. The desorption of occluded samples was studied in distilled water and acetate-ammonium buffer solution. The value of the degree of sorption (S) for  $^{137}\text{Cs}$  on the modified samples exceeds 90%, for natural bentonite this indicator is lower (about 83–85%). On both types of bentonite with increasing time of their contact with aqueous solution and pH, there is a redistribution of water-soluble, ion-exchange and fixed forms of radionuclide and the share of the latter, that is not participating in migration processes increases, indicating the ability of bentonites to immobilize effectively for a long time. It is shown that Na-modified bentonite has higher proportion of sorption in fixed form compared to natural one and its application increases the probability of irreversible fixation of migrating radionuclides under non-optimal conditions of sorption (high pH (>11) of water after prolonged contact with cement-concrete components of engineering barriers) and thus increases the environmental safety of the storage facility. It is shown that bentonite clays of the Cherkasy deposit can serve as an effective material for creating anti-migration barriers of I and II stages of surface/near-surface storage facilities for radioactive waste disposal at the “Vector”



production complex. At the same time, the issue of practical application of bentonite clays of Cherkasy deposit for accurate predictions of securing radioactive waste disposal of Chernobyl origin requires further study of sorption-desorption properties of bentonite clay with respect to other fission products and actinides.

*Keywords:* storage facilities of radioactive waste disposal, bentonite, sorption, desorption, cesium.

## References

1. Bariahtar V. G. (ed.) (1995). *Chernobyl'skaya katastrofa* [Chernobyl disaster]. Kyiv: Naukova dumka, 368 p. (in Ukr.)
2. Tuutti K. (1982). *Corrosion of steel in concrete*. Swedish Cement and Concrete Research Institute, 473 p.
3. Shabalin B. H., Lavrynenko O. M., Kosorukov P. O., Buhera S. P. (2018). [Prospects of natural smectite clays usage to create a geological repository of radioactive waste in Ukraine]. *Mineralohichnyi zhurnal* [Mineralogical Journal], vol. 40, no. 4, pp. 65–78. (in Ukr.)
4. Shabalin B. H. (2019). [Prospects for the use of bentonite raw materials and materials based on it in the nuclear energy of Ukraine to improve environmental safety in the management of radioactive waste]. *Ekolohichna bezpeka ta tekhnolohii zakhystu dovkillia* [Environmental safety and environmental technologies], no. 1, pp. 60–69. (in Ukr.)
5. Olkhovyk Yu. O., Shabalin B. H. (2019). [Regarding the use of clay rocks to ensure the isolation of radioactive waste at the “VECTOR” complex]. *Ekolohichna bezpeka ta tekhnolohii zakhystu dovkillia* [Environmental safety and environmental technologies], no. 1, 45–51. (in Ukr.)
6. Kuleshova M. L., Danchenko N. N., Sergeev V. I., Shimko T. G. (2014). [Properties of bentonites as materials for creating sorption barriers]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 4. Geologiya* [Newsletter of Moscow University. Series 4. Geology], no. 5, pp. 87–95. (in Russ.)
7. Drits V. A., Kossovskaya A. G. (1990). *Glinistyie mineraly: smektity. smeshanosloynnye obrazovaniya* [Clay minerals: smectites, mixed-layer formations]. Moscow: Nauka, 214 p. (in Russ.)
8. Khodykina M. O. (2017). *Formuvannia heterostruktur v systemi neorhanichnyi nosii-natyvnyi fermentnyi preparat oksyreduktaz* [Formation of heterostructures in the system of inorganic carrier-native enzyme preparation oxyreductases] (PhD thesis). Kyiv, 136 p. (in Ukr.)
9. Pylypenko I. V., Kovalchuk I. A., Kornilovych B. Yu. (2015). [Synthesis and sorption properties of montmorillonite intercalated by polyhydroxocomplexes of aluminum and titanium]. *Khimiia, fizyka ta tekhnolohiia poverkhni* [Chemistry, physics and surface technology]. Vol. 6, no. 3, pp. 336–342. (in Ukr.)
10. Shestopalov V. M. (1999). *Report on scientific and research works. Development of filtration and hydrochemical model*. Agreement No. 4967–98-S016.
11. Yildiz B., Erten H. N., Kiş M. (2011). The sorption behavior of Cs<sup>+</sup> ion on clay minerals and zeolite in radioactive waste management: kinetics and thermodynamics. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* Vol. 288, pp. 475–483.
12. Tarasevich Yu. I. (1988). *Stroyeniye i khimiya poverkhnosti sloistykh silikatov* [Structure and surface chemistry of layered silicates]. Kyiv: Naukova dumka, 248 p. (in Russ.)
13. Essington M. E. (2004). *Soil and Water Chemistry*. New York: CRC Press, 534 p.
14. Honcharuk V., Pshynko H. (2011). The role of chemical forms of radionuclides in predicting their behavior in the environment. *Visnyk of the National Academy of Sciences of Ukraine*, no. 10, pp. 3–17. (in Ukr.)
15. Okumura M., Kerisit S., Bourgc I. C., Lammersd L. N., Ikeda N., Sassib M., Rossob K. M., Machida M. (2018). Radiocesium interaction with clay minerals: Theory and simulation advances Post-Fukushima. *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 189, pp. 135–145.
16. Konoplev A. V., Konopleva I. V. (1999). Determination of characteristics of equilibrium selective sorption of radiocesium by soils and bottom sediments. *Geochimia* [Geochemistry], no. 2, pp. 207–214. (in Russ.)
17. Makarov A. V., Zharkova V. O., Jersova J. Y., Tiupina E. A., Krupskaya V. V. (2017). Sorption of Sr-90 and Cs-137 on monocationic forms of bentonite of the Tagansky deposit. *Uspokhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology]. Vol. 31, no. 10, pp. 16–18. (in Russ.)
18. Kuleshova M. L., Danchenko N. N., Sergeev V. I., Shimko T. G. (2014). Properties of bentonites as materials for creating sorption barriers. *MSU Vestnik. Series. 4. Geology*, vol. 5, pp. 87–95. (in Russ.)
19. Dubinin M. M. (1974). To problems of surface and porosity of adsorbents. *Izvestiya AN SSSR. Series. Chemistry* [News of AS of USSR], no. 3, pp. 996–1001. (in Russ.)
20. Tarasevich Yu. I., Ovcharenko F. D. (1975). *Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh* [Adsorption on Clay Minerals]. Kyiv: Naukova Dumka, 352 p. (in Russ.)
21. Petrushka I. M., Tarasovych O. D., Petrushka K. I. (2013). Characteristics of the pore diameter distribution of natural and modified sorbents. *Naukovyi visnyk NLTU Ukrainy* [Scientific Bulletin of UNFU], vol. 23, no. 7, pp. 102–106. (in Ukr.)
22. Honcharuk V., Pshynko H. (2011). The role of chemical forms of radionuclides in predicted chemical behavior

- in disease. *Visnyk of the National Academy of Sciences of Ukraine*, no. 10, pp. 3–17. (in Ukr.)
23. Davydov Yu. P., Voronik N. I., Shatilo N. N., Davydov D. Yu. (2002). On the forms of finding radionuclides in soils contaminated as a result of the accident at the Chernobyl nuclear power plant. *Radiokhimiya* [Radiochemistry], vol. 44, no. 3, pp. 285–288. (in Russ.)
  24. Sabodina M. N. (2008). *Zakonomernosti povedeniya radionuklidov pri sozdanii tekhnogennogeokhimicheskogo baryera na osnove glin* [Regularities of the behavior of radionuclides when creating a technogenic geochemical barrier based on clays]. (PhD thesis). Moscow, 27 p. (in Russ.)
  25. Lima E. J., Bosch P., Bulbulian S. (1998). Modification of the structure of natural bentonite and study on the sorption of Cs+. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 237, no. 1–2, pp. 41–45.
  26. Bondarenko G. N., Kononenko L. V., Kolyabina I. L. (2014). *Kinetika formoobrazovaniya radionuklidov v pochvakh kak klyuchevoy faktor prognozirovaniya ekologicheskogo sostoyaniya prirodnoy sredy* [Kinetics of radionuclide formation in soils as a key factor in predicting the ecological state of the natural environment]. Kyiv: Naukova dumka, 204 p. (in Russ.)
  27. Laine H., Karttunen P. (2010). *Long-term stability of bentonite. A literature review*. POSIVA. Working Report. 2010–53, 132 p.
  28. Neff D., Elisabeth M.-V., l’Hostis V., Cailleux E., Vincent L., Texier A., Bellot-Gurlet L., Dillmann P. (2008). Preservation of historical buildings: understanding of corrosion mechanisms of metallic rebars in concrete. Proceedings of “Metal 2007” ICOM–CC Conference, Vol. 4. “Study and conservation of composite artefacts”, pp. 30–35.
  29. *14th Natural Analogue Working Group Workshop (NAWG14)*. Abstract Book. Olkiluoto, Finland, June 9–11, 2015, 169 p.

Надійшла 15.04.2021

Received 15.04.2021