

<https://doi.org/10.15407/10.15407/geotech2021.34.033>  
УДК 621.039.74

## Шабалін Б.Г., Ярошенко К.К., Марініч О.В., Колябіна І.Л., Міцюк Н.Б., Бугера С.П.

**Шабалін Б.Г.**, д.г.н., с.н.с., зав. відділу, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID: 0000-0002-6425-5999, b\_shabalin@ukr.net

**Ярошенко К.К.**, к.т.н., н.с., Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID: 0000-0002-7180-4642, igns.yaroshenko@gmail.com

**Марініч О.В.**, к.г.н., зав. лабораторії, Державне спеціалізоване підприємство «Центральне підприємство з поводження з радіоактивними відходами», ORCID: 0000-0002-2389-9341, olhamarinich@gmail.com

**Колябіна І.Л.**, к.г.н., с.н.с., Інститут геологічних наук Національної академії наук України, ORCID: 0000-0002-6120-4491, kolira\_igns@i.ua

**Міцюк Н.Б.**, м.н.с., Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID: 0000-0003-3875-007X, nmitsiuk@gmail.com

**Бугера С.П.**, н.с., Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID: 0000-0001-9968-7591, sergii.bugera@gmail.com

### ЩОДО ЗАСТОСУВАННЯ БЕНТОНІТОВИХ ГЛИН ЧЕРКАСЬКОГО РОДОВИЩА ДЛЯ УБЕЗПЕЧЕННЯ ЗАХОРОНЕННЯ РАВ У ПОВЕРХНЕВИХ / ПРИПОВЕРХНЕВИХ СХОВИЩАХ НИЗЬКОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ: ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БЕНТОНІТІВ

Статтю присвячено вивченню бар'єрних властивостей бентонітових глин Черкаського родовища (Україна) як найбільш перспективного матеріалу для ізолюючих бар'єрів поверхневих та приповерхневих сховищ низькоактивних радіоактивних відходів. Наведено опис Черкаського родовища бентонітів, зокрема найбільш перспективного II шару Дашуківської ділянки та склад і властивості природного та модифікованого содою (ПБА-20) бентоніту, які можуть бути використані для забезпечення безпеки довгострокового зберігання та захоронення РАВ. Наведено зображення скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) зразків, визначено їх хімічний та мінеральний склад. Встановлено, що досліджуваний бентоніт за класифікацією є Al-Fe-монтморилонітом, а основними породоутворюючими мінералами є монтморилоніт (75 ± 3 мас. %) та кварц (20 - 25 мас. %). Інфрачервоні спектри бентонітів у діапазоні 4000 - 400 см<sup>-1</sup> є типовими для діоктаедричних Al-сметитів та практично однакові у природного та модифікованого зразків. Дериватографічний аналіз (ДТА) зразків бентонітів дає можливість дійти висновку, що модифікований бентоніт ПБА-20 має більшу термічну стійкість порівняно з природним, а загальна втрата маси зразків складає близько 10,31% та 17,8% відповідно. У процесі експериментального дослідження сорбції <sup>137</sup>Cs з модельного розчину вод Чорнобильської зони відчуження (ЧЗВ) (мінералізація – 0,2 г/дм<sup>3</sup>) встановлено, що рівновага у системі сорбент-розчин встановлюється протягом 12 - 14 год, а ступінь сорбції модифікованим бентонітом ПБА-20 складає до 93%, природним бентонітом – на 7 - 10% менше. Аналіз коефіцієнтів розподілу (K<sub>d</sub>) також свідчить про вищу ефективність Na-модифікованого бентоніту в порівнянні з природним та про те, що іонний обмін є основним механізмом сорбції цезію. Збільшення рН вихідного розчину призводить до незначного збільшення ступеня сорбції. Ступінь сорбції <sup>137</sup>Cs Na-модифікованим бентонітом практично не залежить від початкової концентрації Ca<sup>2+</sup> (від 16 до 160 мг/дм<sup>3</sup>) та Na<sup>+</sup> у розчині (від 6 до 60 мг/дм<sup>3</sup>), тоді як для природного бентоніту спостерігається зменшення ступеню сорбції <sup>137</sup>Cs при збільшенні концентрації Na<sup>+</sup>. Таким чином, бентонітові глини Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар) завдяки своїм бар'єрним властивостям можуть бути рекомендовані для влаштування протиміграційних інженерних бар'єрів сховищ РАВ, зокрема поверхневих / приповерхневих сховищ I та II черг комплексу виробництва «Вектор».

**Ключові слова:** бентоніт, модифікований содою бентоніт, Черкаське родовище, радіоактивні відходи, ізоляційні властивості, цезій, стронцій, сорбція.

**Стан проблеми.** Проблема безпечного захоронення радіоактивних відходів (РАВ) має виняткову актуальність для України внаслідок накопичення значної їх кількості, зокрема у Чорнобильській зоні відчуження та на діючих атомних електростанціях. Згідно з Законом України «Про внесення змін до деяких законів України щодо вдосконалення законодавства у сфері поводження з радіоактивними відходами» [1], виділяють чотири класи РАВ: дуже

низькоактивні (ДНАВ), низькоактивні (НАВ), середньоактивні (САВ) і високоактивні (ВАВ), які дозволяється захоронувати відповідно у чотирьох типах сховищ: поверхневому, приповерхневому, сховищі на середніх глибинах та геологічному сховищі. Наразі у діючих нормах і правилах з ядерної та радіаційної безпеки, відповідно до яких має здійснюватися віднесення РАВ до певного класу, визначено критерії лише для останніх трьох класів

[2]. Найбільшу частку серед накопичених в Україні РАВ складають саме НАВ [3], з яких, ймовірно, буде відокремлено клас ДНАВ після того, як у нормах і правилах з ядерної та радіаційної безпеки будуть визначені критерії для цього класу. Ці відходи представлені аварійними РАВ, розміщеними у пунктах тимчасової локалізації РАВ Зони відчуження та на території Чорнобильської АЕС (включаючи об'єкт «Укриття»), а також РАВ, які постійно утворюються в результаті нормальної експлуатації діючих АЕС. Таким чином, в Україні постала гостра потреба у створенні поверхневих / приповерхневих сховищ для захоронення великих обсягів ДНАВ / НАВ. Терміни проектування, створення та експлуатації сховищ для різних класів РАВ варіюються від декількох десятків до більш ніж 100 років. У середньому тривалість життєвого циклу сховищ (з початкової стадії до завершення стадії активного контролю) складає: 100 років для ДНАВ; 300 - 500 років для НАВ і довгоіснуючих САВ [4].

Убезпечення захоронення РАВ у сховищах протягом необхідного часу досягається за рахунок використання багатобар'єрної системи, яка включає систему інженерних бар'єрів (СІБ) та природні бар'єри. Основною функцією СІБ є запобігання виходу радіонуклідів у навколишнє середовище за будь-яких ймовірних подій. У сховищах комплексу «Вектор» для запобігання потенційному радіаційному впливу внаслідок контакту РАВ із ґрунтовими водами передбачено використання СІБ, важливою складовою якої є підстилаючий екран, що включає сорбційний шар з бентонітом. Необхідність захоронення значних обсягів РАВ обумовлює потребу у спорудженні великої кількості сховищ, розміщених на значній площі, і, відповідно, потребу у великих об'ємах матеріалів для СІБ. Таким чином, вибір матеріалів для СІБ базується на використанні дешевих природних глин або модифікованих доступними реагентами для модифікації, які не потребують складного технологічного обладнання. Одним із найперспективніших родовищ бентонітових глин, що можуть використовуватись як основний компонент підстилаючих екранів сховищ РАВ, слід вважати Черкаське родовище бентонітових і палигорськітових глин, яке є найбільшим в Україні (близько 80% усіх балансових запасів бентонітів країни) і одним із найбільших у Європі [5, 6, 7].

#### **Мета роботи**

Обґрунтування доцільності використання природного та промислово-модифікованого содою бентоніту Черкаського родовища як підстилаючого бар'єру (екрану) сховищ для безпечного зберігання та захоронення радіоактивних відходів.

#### **Методи дослідження**

У роботі використано наступні методи досліджень: петрографічний аналіз зразків природної і модифікованої (Na-форма, ПБА) бентонітової глини Черкаського родовища; петрографічний аналіз; рентгенівська порошкова дифрактометрія (дифрактометр Shimadzu XRD-6000); скануюча електронна мікроскопія та рентгеноспектральний електронно-зондовий аналіз (електронний мікроскоп Oxford JSM-6490LV); інфрачервона спектроскопія (ІЧспектрометр VERTEX 70); диференціально-термічний аналіз (ДТА-аналізатор NETZSCH STA449F1); методи  $\gamma$ -спектронетрії ( $\gamma$ -спектрометр ОП «ОПИТ» АТОЛЛ-1М) та  $\beta$ -спектронетрії ( $\beta$ -спектрометр АтомКомплексПрилад СЕБ01/70).

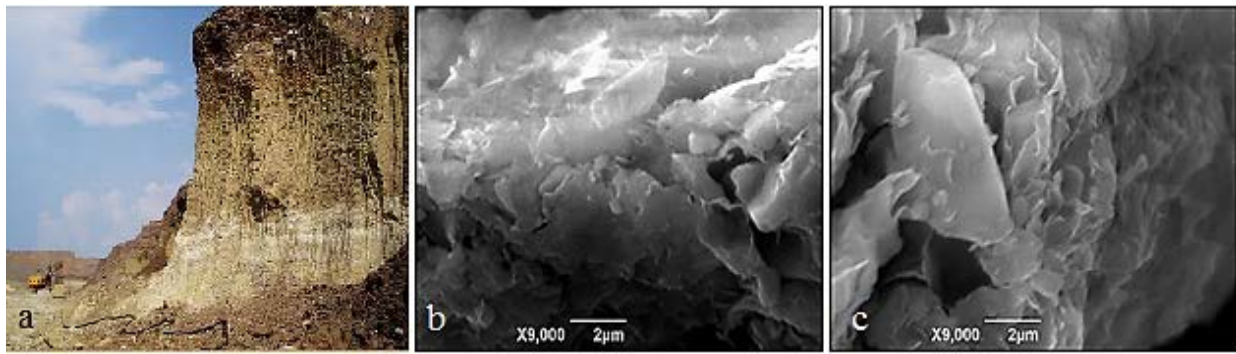
#### **Природний та Na-модифікований бентоніт Черкаського родовища**

Черкаське родовище складається з декількох ділянок (Дашуківська, Босівська, Ріпкинська). Основний видобуток ведеться на Дашуківській ділянці (Рис. 1а). Дашуківську ділянку детально розвідано вертикальними свердловинами середньою глибиною 43 м. Серед шарів ділянки найбільшу зацікавленість викликає ІІ шар з істотно переважаючим вмістом смектитового (монтморилонітового) компонента. Переважаючими фракціями бентоніту Дашуківської ділянки (ІІ шар) є крупнопелітові і тонкопелітові колоїдальні частинки розміром 0,005 - 0,001 мм (78,3 - 83,1%). На мікрофотографіях бентонітів виділяються щільні мікроагрегати різної конфігурації, часто з чіткими контурами (Рис. 1б, 1с), а також контури окремих тонкодисперсних лускуватих частинок, інколи подовженої жолобоподібної форми, які пов'язані з кристалохімічними особливостями монтморилоніту. Середній розмір первинних частинок не перевищує 30 нм (за результатами просвічуючої електронної мікроскопії), і такі морфологічні форми є характерними для переважної більшості бентонітів, які мають високу колоїдальність.

#### **Характеризація бентонітів**

##### *Хімічний і мінеральний склад*

Аналіз хімічного і мінерального складу глин Дашуківської ділянки (ІІ шар) виконувався у різних лабораторіях і на різних зразках, тому відповідні дані можуть відрізнитися. Спостерігаються такі коливання хімічного складу (у мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 50 - 60;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 14 - 19,5;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{FeO}$  – 2,4 - 7 і більше;  $\text{MgO}$  – 1,7 - 2,6;  $\text{CaO}$  – 1,3 - 3,0;  $\text{H}_2\text{O}$  – 10 - 14. Крім того, присутні  $\text{K}_2\text{O}$  і  $\text{Na}_2\text{O}$ , іноді сірка ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) і вуглець (переважно у вигляді  $\text{CO}_3^{2-}$ ).



**Рис. 1.** (а) – кар’єр бентонітових та палігорськітових глин теригенно-седиментаційного Черкаського родовища. СЕМ-зображення Дашуківського бентоніту (II шар): (b) – природний стан; (c) – модифікований содою бентоніт (ПБА-20) [7]  
**Fig. 1.** (a) – bentonite and palygorskite clays quarry of the terrigenous-sedimentary Cherkas’ke deposit. SEM-images of Dashukivs’kyi bentonite (II layer): (b) – natural state; (c) – sodium modified bentonite (PBA-20) [7]

Вміст важких, а також низки токсичних елементів, не перевищує кларкових значень для осадових порід, що вказує на можливість використання природних та модифікованих бентонітів Черкаського родовища як складової СІБ сховищ РАВ.

За мінеральним складом природна бентонітова глина Черкаського родовища представлена переважно Са-монтморилонітом і високодисперсним кварцом [5]. Із глибиною II шару (7,4 м) Са-монтморилоніт значно переважає, а вміст кварцу є досить значним (30 - 35 мас. %) у верхній частині шару (3,0 - 5,8 м), а з глибиною (6,5 і 7,4 м) зменшується (до 20 - 25 мас. %). Вміст карбонатів відносно низький (3 - 5 мас. %). У складі обмінного комплексу монтморилоніту, що є породоутворюючим мінералом (до 70 мас. %) бентонітів Черкаського родовища, у міжпакетному просторі наявні катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  і частково  $\text{Fe}^{2+}$ , а також, можливо,  $\text{Al}^{3+}$  (Табл. 1). За енергією вилучення з міжпакетного простору вони можуть бути розміщені в наступний ряд:  $\text{Na} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Fe}$  [8]. Тому зменшення концентрації К, Mg, Al та Fe у модифікованому содою бентоніті

Черкаського родовища (марка ПБА-20) при обробці содою природного бентоніту можна пояснити саме їхньою енергією виходу з міжпакетного простору. Незначне збільшення вмісту Са в складі бентонітової глини, ймовірно, пов’язане з утворенням кальциту при модифікації бентоніту харчовою содою ( $\text{NaHCO}_3$ ). Для підтвердження останнього необхідні комплексні дослідження балансу елементів природного і модифікованого содою бентонітів.

Розрахована кристалохімічна формула природного бентоніту за усередненими даними хімічних аналізів описується у вигляді:  
 $(\text{Al}_{1,21}\text{Fe}^{3+}_{0,49}\text{Mg}_{0,30})[\text{Al}_{0,18}\text{Si}_{3,82}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + (\text{Ca}_{0,17}\text{Na}_{0,03})$ ,  
 содового бентоніту (ПБА-20) –  
 $(\text{Al}_{1,21}\text{Fe}^{3+}_{0,49}\text{Mg}_{0,30})[\text{Al}_{0,18}\text{Si}_{3,82}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + (\text{Na}_{0,15})$  [5].

Дані хімічного аналізу Дашуківського бентоніту (II шар) Черкаського родовища, сумарні обмінні ємності катіонів, величини зарядів октаедричних, тетраедричних шарів і сумарний міжшаровий заряд дозволяють стверджувати, що глинистий мінерал II шару Дашуківського бентоніту за класифікацією [9] є Al-Fe-монтморилонітом [5] (Табл. 2).

**Таблиця 1.** Хімічний склад бентонітів, оксиди (дані енерго-дисперсійної спектроскопії)  
**Table 1.** Chemical composition of bentonites, oxides (energy dispersive spectroscopy data)

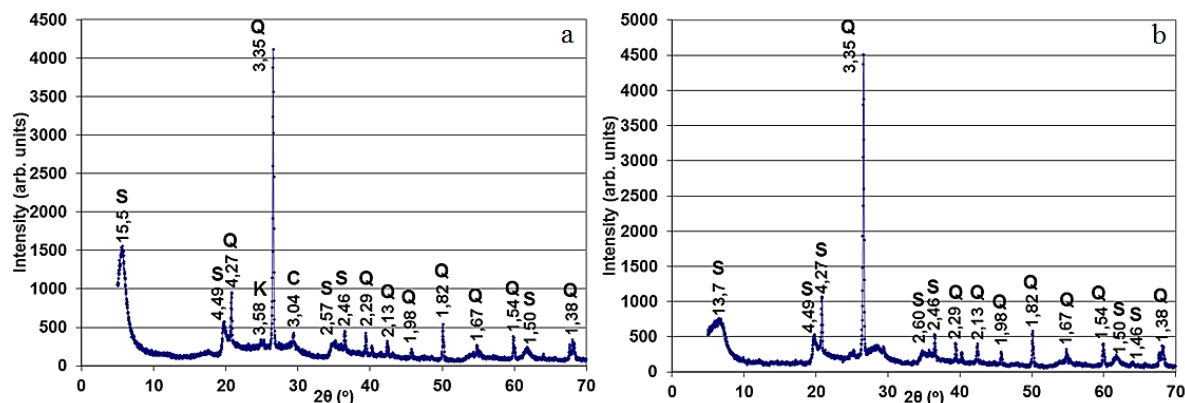
Зразок	мас. % в речовині	Оксид (усереднений)								
		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
Природний бентоніт		0,27	2,42	19,45	68,02	0,18	1,45	1,35	6,86	-
Намодифікований бентоніт (ПБА-20)		8,89	1,61	16,51	66,17	-	2,27	-	4,21	0,33

**Таблиця 2.** Величини зарядів октаедричних та тетраедричних шарів (Z) та загальний міжшаровий заряд ( $\Sigma Z$ ) бентонітів Дашуківської ділянки (II шар) Черкаського родовища  
**Table 2.** Charges values of octahedral and tetrahedral layer (Z) and total interlayer charge ( $\Sigma Z$ ) of bentonite from the Dashukivs’ke site (II layer) of Cherkas’ke deposit

Загальна обмінна ємність		Z тетраедричний шар	Z октаедричний шар	$\Sigma Z$ міжшаровий	Різновид смектиту
Теоретична	Експериментальна				
70	74	-0,179	-0,185	-0,364	Al-Fe-монтморилоніт

### Рентгенофазові дослідження (РФА)

Інтенсивні відбитки (Рис. 2а), що реєструються на дифрактограмах зразків природного бентоніту ( $d < 0,005$  мм) з міжплощинною відстанню  $d_{001}$  1,55 нм свідчать про входження двох молекулярних шарів води в міжпакетний простір монтморилоніту, а серія базальних рефлексів 0,449; 0,255; 0,170 нм є характерною для шаруватих алюмосилкатів зі структурою типу 2:1 [7]. Дифракційний відбиток (060), який дорівнює 0,150 нм, вказує на належність



**Рис. 2.** Дифрактограми бентонітових глин Дашуківської ділянки Черкаського родовища (II шар): (а) – природний стан; (б) – Na-модифікований бентоніт (ПБА-20). S – Сmekтит, K – Каолініт, Q – Кварц, C – Кальцит  
**Fig. 2.** Diffractograms of bentonite clays from the Dashukiv's'ke site of Cherkasy deposit (II layer): (a) – natural state; (b) – Na-modified bentonite (PBA-20). S – Smectite, K – Kaolinite, Q – Quartz, C – Calcite

Згідно з усередненими даними кількісного (за інтенсивностями дифракційних відбитків) і якісного РФА за картотекою ASTM [10], основним породоутворюючим мінералом бентонітової породи Дашуківської ділянки (II шар) Черкаського родовища є монтморилоніт (# 00-012-0204, 00-003-0009), вміст якого наближається до  $75 \pm 3$  мас.%. Супутній мінерал – кварц (# 01-089-8937), його вміст близько 20 - 25%. У зразках породи присутні кальцит (# 0186-2340) – 3 - 5%, виявлено також сліди каолініту (# 01-86-6538) – 3 - 5%.

### Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія

У спектрах досліджуваних бентонітів ідентифіковано всі найбільш характерні смуги поглинання (спектрометр VERTEX 70). Інфрачервоні спектри бентонітів у діапазоні  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  є типовими для діоктаедричних Al-сmekтитів [11].

Поглинання при  $411$  і  $610 \text{ cm}^{-1}$  у спектрі природного бентоніту ( $d < 0,005$  мм) відповідає коливанням зв'язків Si-O-Al (Fe) і заміщенню Si на Al і Fe у тетраедричній позиції монтморилоніту (Рис. 3, Табл. 3). Інтенсивна смуга поглинання з максимумом при  $911 \text{ cm}^{-1}$  відповідає деформаційним коливанням зв'язків у тетраедрах  $\text{SiO}_4$  тетраедричних шарів

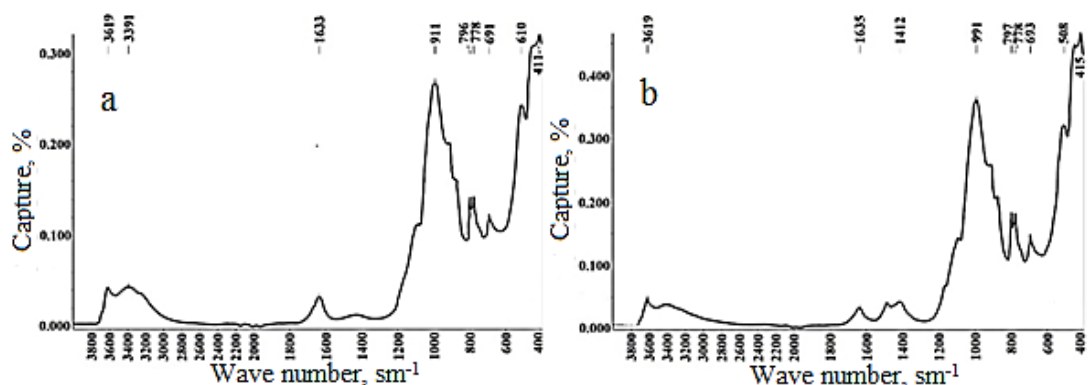
глинистого мінералу до діоктаедричної серії. Вузькі та інтенсивні лінії з міжплощинними відстанями 0,335; 0,228; 0,213; 0,198; 0,182, 0,167; 0,154 нм відносяться до кварцу.

Перший дифракційний відбиток бентоніту ПБА-20 зміщується до 1,368 нм (Рис. 2б). На дифрактограмі зразка спостерігається серія базальних відбитків монтморилоніту – 0,449; 0,246; 0,146 нм.

структури монтморилоніту і пов'язана з коливанням зв'язків Al-OH і Fe-OH і зниженням симетрії тетраедрів у результаті гетеровалентних заміщень  $\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+}) \rightarrow \text{Si}^{4+}$ . Інтенсивне поглинання при  $1655 \text{ cm}^{-1}$  є типовим для деформаційних коливань молекул води і відповідає присутності двовалентних обмінних катіонів у кристалохімічній формулі монтморилоніту.

Інтенсивне вузьке коливання при  $3619 \text{ cm}^{-1}$  з максимумом при  $3391 \text{ cm}^{-1}$  у широкому діапазоні  $3300 - 3700 \text{ cm}^{-1}$  належить до валентних коливань зв'язку OH і є результатом накладання індивідуальних смуг поглинання, що відповідають коливанням Al-OH-Al і Al-OH-Mg, а також коливанням Mg-OH-Fe, Al-OH-Fe, Fe-OH-Fe, які пов'язані з ізоморфними заміщеннями в октаедрах монтморилоніту. Зразки природного бентоніту також містять кварц (смуги поглинання  $691, 778$  і  $796 \text{ cm}^{-1}$ ).

ІЧ-спектр Na-форми бентоніту (ПБА-20) практично тотожний природному зразку, спостерігається тільки незначне зміщення смуг, що, вірогідно, пов'язане з відмінністю будови водного шару у міжшаровому просторі зразків (природний бентоніт має подвійний водний шар, Na-форма – одинарний).



**Рис. 3.** Інфрачервоні (ІЧ) спектри бентонітів Дашуківської ділянки Черкаського родовища (II шар): (a) – природний стан; (b) – Na-модифікований бентоніт (ПБА-20)

**Fig. 3.** Infrared (IR) spectra of bentonite from the Dashukiv's'ke site of Cherkas'ke deposit (II layer): (a) – natural, (b) – Namodified (PBA-20)

**Таблиця 3.** Максимуми ІЧ-поглинання (см<sup>-1</sup>) зразками глини

**Table 3.** IR absorption maxima (cm<sup>-1</sup>) of clay samples

Зразок	Інтервал, см <sup>-1</sup>	Максимуми смуг поглинання, см <sup>-1</sup>	Характеристика смуг
Природний бентоніт Дашуківської ділянки Черкаського родовища	400 - 700	411 сильний 610 слабкий	диф. коливання зв'язків Si-O; Si-O-Al (Fe) в тетрадрах
	700 - 850	691 слабкий 778 слабкий 796 слабкий	кварц і диф. коливання зв'язків Al-OH
	850 - 1500	911 сильний	диф. коливання зв'язків Al-OH і Fe-OH в тетрадрах і валентні коливання зв'язків SiOSi
	1500 - 1800	1633 середній	диф. коливання зв'язків H-O-H
	3200 - 3500	3391 середній 3619 середній	валентні коливання зв'язків H-O-H
Na-модифікований бентоніт Дашуківської ділянки Черкаського родовища	400 - 700	415 сильний 508 слабкий	диф. коливання зв'язків Si-O; Si-O-Al (Fe) в тетрадрах
	700 - 850	693 слабкий 778 слабкий 797 слабкий	кварц і диф. коливання зв'язків Al-OH
	850 - 1500	991 сильний 1412 середній	диф. коливання зв'язків Al-OH і Fe-OH в тетрадрах і валентні коливання зв'язків SiO Si
	1500 - 1800	1635 середній	диф. коливання зв'язків H-O-H
	3200 - 3500	3619 середній	валентні коливання зв'язків H-O-H

#### Диференціально-термічний аналіз (ДТА)

На ДТА-кривих бентонітової породи і ПБА-20 ( $d < 0,005$  мм) спостерігаються три ендотермічні ефекти: в інтервалі температур 80 - 950 °С з максимумами за 100 - 110, 480 - 510 і 690 - 720 °С (аналізатор NETZSCH STA449F1), характерні для глини монтморилонітового складу (Рис 4, Табл. 4). Перший великий ендоефект обумовлений виділенням основної кількості адсорбованої води.

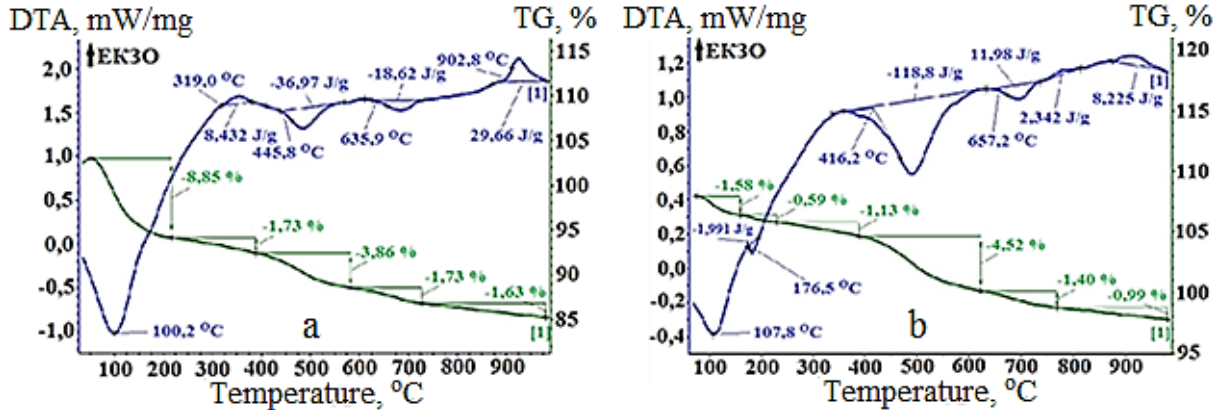
Кількість цієї води, що переважно є міжшаровою водою, яка знаходиться між силікатними шарами, залежить від природи адсорбованих іонів і попередньої обробки зразка (характеру висушування, відносної вологості та ін.). Криві зневоднення мають

S-подібну форму та не мають чіткого зламу між температурою втрати останньої міжшарової води і температурою, що відповідає початку втрати води, яка входить до ґратки гідроксилу. За точку перелому можна прийняти температуру 300 - 320 °С. Загалом із повітряно-сухих зразків монтморилоніту на цій стадії видаляється волога, що складає до 5 - 9% маси мінералу. Втрата міжшарової води супроводжується зменшенням розмірів комірки уздовж осі «С» до 0,94 нм, зміною параметрів «а» і «b» кристалічної ґратки, причому точне значення параметра «с» залежить від розміру міжшарових іонів.

Два ендотермічних ефекти, з максимумами за 480 - 510 і 690 - 720 °С, відповідають видаленню

конституційної води і руйнуванню кристалічної ґратки глинистого мінералу, а зневоднення практично закінчується за 800 °С. Вони характеризують термічну стійкість мінералу і залежать від співвідношення Al, Fe та Mg в октаедричних шарах ґратки. Ізоморфне заміщення алюмінію залізом

сприяє зниженню температури максимуму цього ефекту, а алюмінію магнієм – підвищенню. У ПБА-20 зразків ці два максимуми мають вищі значення, ніж у природного зразка завдяки зменшеному вмісту Mg і Fe у мінералі.



**Рис.4.** Диференційно-термічний аналіз (ДТА) бентонітів Дашуківської ділянки Черкаського родовища (II шар): (а) – природний стан; (б) – Na-модифікований бентоніт (ПБА-20)

**Fig. 4.** Differential-thermal analysis (DTA) of bentonites from the Dashukiv's'ke site of Cherkas'ke deposit (II layer): (a) – natural, (b) – Namodified (PBA-20)

**Таблиця 4.** Результати термічного аналізу бентонітів Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар)  
**Table 4.** Results of thermal analysis of bentonites from Cherkas'ke deposit (Dashukiv's'ke site, II layer)

Зразок бентоніту	Температурний інтервал, °С	Максимальна температура, °С	Термічний ефект	Втрата ваги, %	Загальна втрата ваги
Природний	70 - 250	100,2		8,85	17,80
	250 - 720	480 690	-36,97 Дж/г -18,62 Дж/г	7,32	
	720 - 980	920	+29,66 Дж/г	1,63	
Na-модифікований (ПБА-20)	70 - 250	107,8 перехід 176,5	-1,99 Дж/г	2,17	10,21
	250 - 760	510 720	-118,8 Дж/г -11,98 Дж/г	7,05	
	600 - 960	920	+8,23 Дж/г	0,99	

Втрата гідроксильної води не починається і не закінчується раптово. Практично не спостерігається залежність характеру зневоднення від розміру частинок зразків. Цього слід було очікувати, оскільки зменшення розміру часток монтморилоніту – це, здебільшого, зменшення агрегатів, а не первинних складових, тобто розділення лусочок уздовж базальних площин, що найлегше розділяються, а не поперечні їх розломи.

Останній ендотермічний ефект виникає у зв'язку з втратою гідроксильної води, зв'язаної з магнієм, що знаходиться в октаедричній координації, а не внаслідок руйнування ґратки. Близько 1,5 - 1,0% води зберігається за температури, вище якої відбувається втрата основної маси гідроксильної води (від 500 до 800 °С). Цей ендотермічний ефект переходить у слабкий екзотермічний із максимумом за 910 - 920 °С,

що обумовлено утворенням нових фаз – муліту у вигляді дрібних голчатих кристалів, розмір яких збільшується з підвищенням температури або шпінелі, кристобаліту і польового шпату, утворення яких залежить від кристалохімічних особливостей монтморилонітів.

Для зразків ПБА-20 в інтервалі температур 100 - 200 °С спостерігається ступінчасте видалення (максимум за 107,8 °С і невеликий перегин за 176,5 °С) адсорбованої води з подальшим відщепленням гідроксильних груп глинистого мінералу. Для ПБА-20 ці два максимуми мають вищі значення, ніж у природних зразків, що вказує на більшу його термічну стійкість порівняно з природним бентонітом. Загальна втрата маси зразків складає близько 17,8 і 10,31% для бентонітової породи і ПБА-20 відповідно.

### Особливості сорбції $^{90}\text{Sr}$ і $^{137}\text{Cs}$ з водних розчинів бентонітовими глинами

Сорбційні властивості бентонітових глин щодо радіонуклідів є однією з головних характеристик забезпечення захоронення РАВ. Механізм адсорбції можна пояснити специфікою будови і неоднорідністю поверхні монтморилоніту, насамперед пов'язаної з наявністю адсорбційних центрів різної природи – обмінних катіонів, атомів кисню і гідроксильних груп на базальних гранях глинистих частинок, координаційно ненасичених іонів  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ , а також обмінних катіонів і гідроксильних груп на бокових гранях і ребрах кристалів. Механізм адсорбції пояснюється утворенням водневих зв'язків радіонуклідів з активними позитивно зарядженими комплексами монтморилонітових частинок, а селективність (вибірковість) і ефективність адсорбції бентонітів пояснюється наявністю мікро-, мезо- і макропор.

Для бентонітових глин іонний обмін у міжшаровому просторі монтморилоніту є домінуючим механізмом поглинання радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  і складає близько 80 - 85% від загальної сорбції [12]. У відповідності до міжнародної

класифікації, розташовані у міжшаровому просторі й області розширених країв центри сорбції позначаються FES (Frayed Edge Sites) [13]. За результатами рентгеноструктурного аналізу [14], механізмом селективної сорбції  $^{137}\text{Cs}$ , який може відносно легко втрачати гідратну оболонку, є іонний обмін  $\text{Cs}^+$  на одновалентні катіони на селективних по відношенню до цезію сорбційних центрах FES з утворенням фіксованих форм. Доступ до цих центрів великих гідратованих катіонів типу  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  стерично обмежений. Встановлено [15], що FES є надзвичайно високоселективними щодо  $\text{Cs}^+$  порівняно з іншими однозарядними катіонами. Водночас для іонів  $\text{Cs}^+$  показано значний внесок неселективних сорбційних центрів (15 - 20%) на базальній поверхні RES (Regular Exchange Sites) за рахунок утворення зв'язків  $\text{Cs-O}$  тетраедричної сітки монтморилоніту, які втрачають спроможність до десорбції навіть за високої концентрації цезію в розчині (Рис. 5) [16]. Для іонів із високою енергією гідратації ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) характерна сорбція на RES з утворенням іонообмінних форм.

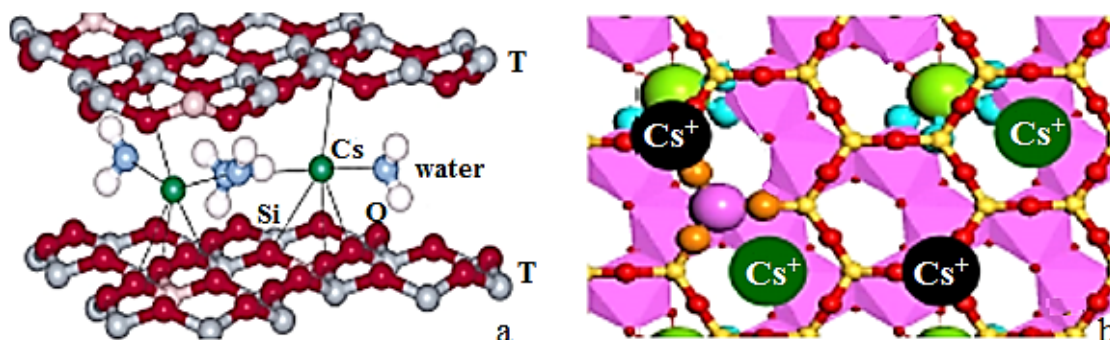


Рис. 5. Схематичне зображення сорбції  $\text{Cs}^+$  в міжшаровий простір (а) та на поверхні бентоніту (б)  
Fig. 5. Schematic image of  $\text{Cs}^+$  sorption in the interlayer space (a) and on the surface of bentonite (b)

Найбільшу іонообмінну ємність, яка прямо пропорційна здатності монтморилоніту до внутрішньокристалічного розбухання за присутності водних розчинів, має бентоніт ПБА-20. Меншою мірою вона проявляється у природному бентоніті. Поглинання  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  у діапазоні  $\text{pH} = 3 - 10$  практично залишається незмінним або незначно збільшується на 2 - 3% із підвищенням  $\text{pH}$ , що також побічно вказує на іонообмінний механізм сорбції цих радіонуклідів у міжшаровому просторі.

Сорбція радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  залежить від присутності макроконцентрацій конкуруючих катіонів у водному розчині, від іонної сили у всьому діапазоні значень  $\text{pH}$ . Встановлено наступний ряд впливу конкуруючих катіонів на сорбцію  $\text{Cs}^+$  і  $\text{Sr}^{2+}$  ґрунтово-поглинальним комплексом:  $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$  [17].

Специфічність і ємність бентонітових глин стосовно  $\text{Cs}$  і  $\text{Sr}$  визначається не тільки вмістом у них обмінних катіонів, які розміщуються в порожнинах кристалічної ґратки у гідратному оточенні, їх розмірами і співвідношенням, селективністю обмінних центрів, але й особливостями макро- і мікроструктури [18]. Селективність обмінних центрів алюмосилікатного каркасу (обмінні іони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) обумовлена стеричними факторами: розміром гідратованих катіонів цезію і стронцію (Табл. 5) і діаметром макро- і мікропор.

Порівнюючи результати сорбції / десорбції, слід враховувати здатність лужноземельного бентоніту ПБА-20 до самодиспергування (зменшення розмірів частинок і значним збільшенням їх числа в одиниці об'єму), яке призводить до збільшення питомої поверхні і селективності обмінних центрів.

**Таблиця 5.** Радіуси гідратованих іонів лужних та лужноземельних металів [19]**Table 5.** Radiuses of hydrated ions of alkali and alkali-earth metals [19]

Іон	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>
Радіус, нм	0,33	0,27	0,44	0,42	0,23	0,42

Одним із методів оцінки сорбційних властивостей бентонітових глин відносно радіонуклідів є визначення їхніх фізико-хімічних форм, які надають важливу інформацію щодо міцності їх поглинання і повинні враховуватись під час оцінки безпеки сховища РАВ, оскільки нерозчинна форма залишається в незмінному вигляді і не бере участі у процесах міграції, а більший ореол забруднення геологічного середовища прямо пропорційний частці обмінної форми [20].

Для визначення фізико-хімічних форм фіксації <sup>90</sup>Sr і <sup>137</sup>Cs нами використовувався метод послідовного вилуговування. У кожному фільтраті було визначено ступінь десорбції досліджуваних радіонуклідів, шляхом вимірювання їх залишкової концентрації (активності).

Інтенсивність десорбції залежить від ступеня окристалізованості, наявності порушень у впорядкованості шарів і інших дефектів у структурі монтморилоніту. Так, погана окристалізованість і дефектність структури призводить не лише до значної десорбції поглинених елементів-адсорбатів (радіонуклідів) під час промивання водою, але й до можливого руйнування його кристалічної структури при насиченні адсорбатами [21].

Під час сорбції радіонуклідів кінетичні криві сорбції для зразків природної і модифікованої лужноземельної бентонітової глини мають складний характер. Час досягнення рівноваги і перерозподіл форм сорбції для <sup>137</sup>Cs і <sup>90</sup>Sr відрізняється. Для <sup>90</sup>Sr рівновага встановлюється через 5 - 6 діб, а для <sup>137</sup>Cs значно швидше – приблизно за дві доби.

Ступінь сорбції (S) <sup>90</sup>Sr у водних розчинах на модифікованій лужноземельній бентонітовій глині за рівноважних умов перевищує 85%. Для природних зразків цей показник нижчий на 5 - 10%. Сорбційна здатність модифікованої форми бентонітової глини стосовно <sup>137</sup>Cs складає близько 75 - 80% від початкової активності. Для природних зразків вона на 5 - 10% нижча. Десорбція поглиненого Cs із природного бентоніту у воді знаходиться в межах 20 - 30%, а для Sr – 4 - 5%. Міцніша фіксація Sr і Cs спостерігається для Дашуківського модифікованого бентоніту (десорбція 2,5 - 3 і 15% відповідно для Sr і Cs), що, можливо, визначається більшою дисперсністю цієї глини і збагаченістю обмінного комплексу монтморилоніту іонами Na<sup>+</sup> за рахунок промислової обробки. Зі збільшенням часу контакту з водним розчином, частка радіонуклідів, які

знаходяться в нерухомій формі зростає, особливо для Cs. Тобто, зі збільшенням часу взаємодії фаз, відбувається перерозподіл рухомих (обмінних) і нерухомих (необмінних) форм радіонуклідів, і частка останніх збільшується. В лужноземельному бентоніті відбувається часткове заміщення Na катіонів Ca і Mg у міжшаровому просторі природного бентоніту, і, як наслідок, зменшення розмірів частинок і збільшення питомої поверхні, що призводить до збільшення сорбції радіонуклідів.

Як зазначено раніше, на ступінь сорбції Sr і Cs впливають конкуруючі в розчині катіони і іонна сила розчину (мінералізація). Зі збільшенням останньої, ступінь сорбції зменшується. Зокрема, в роботі [7] показано, що за мінералізації розчину 17,6 г/дм<sup>3</sup> модельних розчинів трапних вод атомних електростанцій (АЕС) ступінь сорбції <sup>90</sup>Sr на натрієвій формі Дашуківського бентоніту за рівноважних умов складає близько 80%, а стосовно <sup>137</sup>Cs – близько 70% від початкової активності. Необмінне поглинання модифікованої форми знаходиться в межах 45 - 50% для <sup>137</sup>Cs і 38 - 40% для <sup>90</sup>Sr від його загальної сорбції. Проте слід мати на увазі, що перешкодою для широкого використання бентоніту в технологіях водоочищення є його здатність диспергуватись у водному середовищі з утворенням стійких зависей, у результаті чого, після проведення сорбції, виникають труднощі з розділенням рідкої та твердої фаз.

Для ЧЗВ, за узагальненими даними складу ґрунтових вод, загальна мінералізація є досить низькою і складає у середньому 0,136 г/дм<sup>3</sup> [22]. Тому варто очікувати високих значень ступенів сорбції радіонуклідів на бентонітах у разі їх застосування під час створення поверхневих / приповерхневих сховищ у ЧЗВ. Для підтвердження або спростування такого очікування нами проведено дослідження ступеня сорбції <sup>137</sup>Cs з модельних розчинів ґрунтових вод ЧЗВ природним і модифікованим (ПБА-20) бентонітами Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар).

Склад модельного розчину вод ЧЗВ був наступним: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 31,6 мг/дм<sup>3</sup>; CaCl<sub>2</sub> – 44,4 мг/дм<sup>3</sup>; KNO<sub>3</sub> – 8,5 мг/дм<sup>3</sup>; Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 5 мг/дм<sup>3</sup>; MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 40,2 мг/дм<sup>3</sup>; NaHCO<sub>3</sub> – 94 мг/дм<sup>3</sup>; загальна мінералізація розчину складала 0,200 г/дм<sup>3</sup>. Також до модельного розчину додавали мітку радіоактивного ізотопу <sup>137</sup>Cs, питома активність якого становила 5,84 × 10<sup>4</sup> Бк/дм<sup>3</sup> (± 2 - 3%). Співвідношення сорбент : розчин становило 1 : 100. Крім того, досліджено залежність ступеня сорбції від



початкових значень рН розчину (6,5; 9; 11), виходячи з припущення, що під час деградації цементно-бетонних бар'єрів сховищ НАВ та САВ відбувається збільшення значень рН контактних розчинів. Рівновага у системі розчин-сорбент практично встановлюється за 14 год, ступінь сорбції для модифікованого бентоніту ПБА-20 складає 93%, для природного бентоніту – на 10% менше. Збільшення рН розчину призводить до незначного збільшення

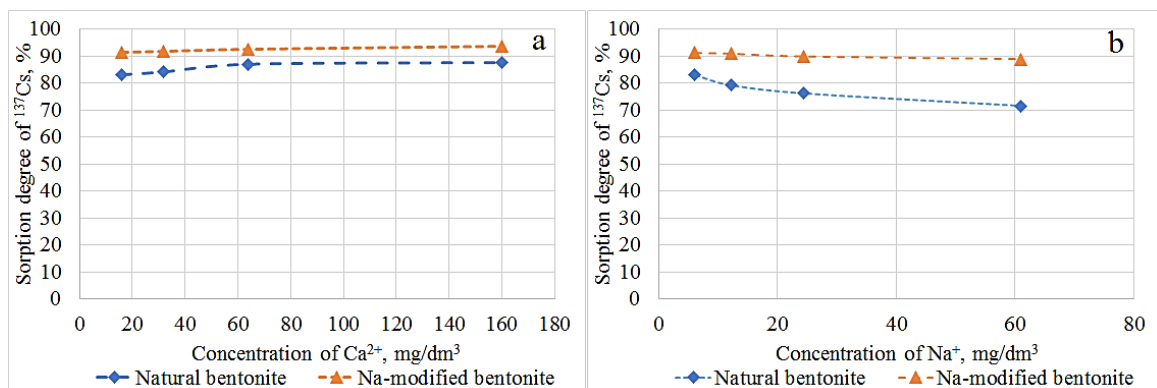
ступеня сорбції (на декілька відсотків), про це ж свідчить аналіз коефіцієнтів розподілу ( $K_d$ ), а також про те, що превалюючим механізмом сорбції з модельних вод ЧЗВ є іонний обмін (Табл. 6).

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

**Таблиця 6.** Результати сорбції / десорбції  $^{137}\text{Cs}$  природним та лужно-модифікованим бентонітом Черкаського родовища з модельного розчину підземних вод Чорнобильської зони відчуження (ЧЗВ) за різних значень рН

**Table 6.** Results of sorption / desorption of  $^{137}\text{Cs}$  radionuclide by natural and alkaline-modified Cherkas'ke deposit bentonite from simulated groundwater of Chernobyl Exclusion Zone (CEZ) at different pH

Сорбція			Водорозчинна форма	Іонообмінна форма	Фіксована форма	$K_{d\text{зар.}}$ , мл/г	$K_{d\text{іон.}}$ , мл/г	$K_{d\text{фікс.}}$ , мл/г
Вихідний рН розчину	Кінцевий рН розчину	Ступінь сорбції $^{137}\text{Cs}$ (S), %	Десорбція дистильованою водою, %	Десорбція ацетатно-амонійним буфером, %	Не десорбований залишок, %			
Природний бентоніт								
6,5	7,5	82,95	7,89	60,25	14,81	$4,86 \cdot 10^2$	$4,86 \cdot 10^2$	$4,86 \cdot 10^2$
9,0	7,7	83,77	6,34	61,77	15,66	$3,53 \cdot 10^2$	$3,53 \cdot 10^2$	$3,53 \cdot 10^2$
11,0	8,9	86,16	5,11	63,73	17,32	$0,87 \cdot 10^2$	$0,87 \cdot 10^2$	$0,87 \cdot 10^2$
Na-модифікований бентоніт								
6,5	8,9	91,30	5,07	51,17	35,06	$1,05 \cdot 10^3$	$1,05 \cdot 10^3$	$1,05 \cdot 10^3$
9,0	8,95	92,12	4,31	55,98	31,83	$5,88 \cdot 10^2$	$5,88 \cdot 10^2$	$5,88 \cdot 10^2$
11,0	10,05	93,37	3,27	59,94	30,16	$4,08 \cdot 10^2$	$4,08 \cdot 10^2$	$4,08 \cdot 10^2$



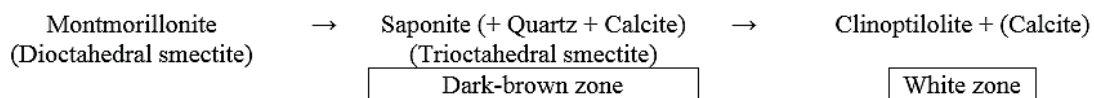
**Рис. 6.** Залежність ступеню сорбції  $^{137}\text{Cs}$  від концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  (a) та  $\text{Na}^{+}$  (b) (рН розчину – 6,5; час сорбції – 24 години)  
**Fig. 6.** Dependence of the sorption degree of  $^{137}\text{Cs}$  on the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  (a) and  $\text{Na}^{+}$  (b) ions (pH of solution – 6,5; time of sorption – 24 hours).

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

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 Ca-форму, наближену до природного бентоніту [23].

Переваги використання природних бентонітів для спорудження бар'єрів сховищ пов'язані також зі

стабільністю їх властивостей із плином часу та можливістю прогнозування потенційної зміни протифільтраційних і протиміграційних властивостей в умовах експлуатації підстилаючих бар'єрів, про що свідчать археологічні знахідки. З одного боку, однозначно встановлено руйнування залізобетонних будівель, спричинене карбонізацією з кількома типами розчину й лужними рН [24], з іншого – у бентоніті буде відбуватись лише новоутворення мінералів групи монтморилоніту (сапоніт – триоктаедричний смектит) і кліноптилоліту:



- (1) Fe-Montmorillonite with interlayer cation exchange  
 (Ca)-Montmorillonite (diocahedral) → Saponite (trioctahedral) (Fe-Saponite)  
 [Ca·Mg → Fe<sup>2+</sup>]  
 → Nontronite (diocahedral) [Al·Si → Fe<sup>3+</sup>]
- (2) Dissolution of Montmorillonite / Sedimentation  
 (Ca)-Montmorillonite → Clinoptilolite + K-feldspar + Calcite + Silicates

**Рис. 7.** Еволюція монтморилоніту під впливом лужних природних вод у природному аналізі (шахта Бігбіга на Філіппінах) [25]

**Fig. 7.** Montmorillonite evolution under the influence of alkalescent groundwater in a natural analogue (Bigbiga mine on the Philippines) [25]

Водночас фронт реакції бентоніту обмежиться кількома міліметрами [25] і сприятиме підвищенню сорбційних властивостей бентонітів в умовах експлуатації сховища РАВ. Стабільність бентоніту підтверджується результатами термодинамічного моделювання [21], за якими було проведено оцінку впливу властивостей бентонітів на стійкість бар'єрів сховищ РАВ і встановлено, що принаймні впродовж 500 років експлуатації бар'єрів, що складаються з бентонітових глин, мінеральний склад і властивості бентонітів суттєво не зміняться.

Таким чином, експериментальні дослідження сорбційних властивостей природної і Намодифікованої бентонітової глини Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар) демонструють високі сорбційні показники <sup>137</sup>Cs. Різниця в сорбційних показниках знаходиться в межах 7 - 8%, а значення ступеня сорбції залишається досить високим – не менше 80%, навіть за умов вилуговування в амонійно-ацетатних розчинах (рН = 5) навіть за підвищеної мінералізації розчинів. Тому використання їх як основного компонента підстилаючих екранів сховищ РАВ дасть змогу суттєво зменшити або виключити міграцію в зону аерації найбільш дозоутворюючого радіонукліда <sup>137</sup>Cs навіть у разі потрапляння атмосферних опадів і ґрунтових вод у сховище. Щодо інших потенційних забруднювачів, які можуть міститися у РАВ, зокрема довгоіснуючих радіонуклідів U, Pu, Am, відомо, що природні бентоніти також виявляють високу утримуючу здатність. Для визначення сорбційно-десорбційних характеристик бентонітової глини Черкаського родовища щодо цих радіонуклідів необхідне проведення відповідних лабораторних досліджень.

### Висновки

Проведені дослідження і аналіз отриманих результатів показали, що:

1. Бентонітові глини Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар) мають високу сорбційну здатність щодо <sup>90</sup>Sr і <sup>137</sup>Cs;
2. Модифікований содою бентоніт ефективніше, ніж природний, сорбує <sup>90</sup>Sr і <sup>137</sup>Cs, при цьому <sup>90</sup>Sr на обох різновидах сорбується в більшій кількості, ніж <sup>137</sup>Cs, що вказує на вплив заряду та розміру катіону на ефективність зв'язування.
3. На обох різновидах бентоніту – природному і модифікованому – зі збільшенням часу їх взаємодії з водним розчином відбувається перерозподіл рухомої (обмінної) і нерухомої (необмінної) форм <sup>90</sup>Sr і <sup>137</sup>Cs, і частка останньої, яка не бере участі у процесах міграції, збільшується.
4. Проведений комплексний аналіз бентонітових глин Черкаського родовища з урахуванням великих промислових запасів та можливості поліпшення їхніх техніко-економічних показників дозволяє рекомендувати бентонітові глини Черкаського родовища як протиміграційний бар'єр при створенні I та II черги поверхневих / приповерхневих сховищ для захоронення РАВ на комплексі виробництв «Вектор».

### Література

1. ЗАКОН УКРАЇНИ «Про внесення змін до деяких законів України щодо вдосконалення законодавства у сфері поводження з радіоактивними відходами» № 208-IX від 17 жовтня 2019 року. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/208-20#Text> (дата звернення 23.07.2021 р.).
2. Наказ МОЗ від 02.02.2005 No. 54 Про затвердження державних санітарних правил "Основні санітарні правила забезпечення радіаційної безпеки України". 167 с.
3. On nuclear and radiation safety in ukraine for 2019. Report. SNRIU. Kyiv, Ukraine. 2020. 71 p. URL: [https://snriu.gov.ua/storage/app/sites/1/docs/Annual%20Reports/Annual%20reports%20SNRIU/Annual\\_Report\\_2019\\_EN.pdf](https://snriu.gov.ua/storage/app/sites/1/docs/Annual%20Reports/Annual%20reports%20SNRIU/Annual_Report_2019_EN.pdf)
4. Monitoring of geological disposal facilities. Technical and societal Aspects. NEA Report № NEA/RWM/R(2014)2. Paris, France. 72 p. URL:

[https://one.oecd.org/document/NEA/RWM/R\(2014\)2/en/pdf](https://one.oecd.org/document/NEA/RWM/R(2014)2/en/pdf)  
(дата звернення 23.07.2021 р.).

5. Шабалін Б.Г., Лавриненко О.М., Косоруков П.О., Бугера С.П. Перспективи використання природних смектитових глин України для створення геологічного сховища радіоактивних відходів. *Мінерал. журнал*. 2018. Т. 40, № 4. С. 65-78.

6. 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. *Екологічна безпека та технології захисту довкілля*. 2019. № 1. С. 60–69.

7. Ярошенко К.К., Шабалін Б.Г., Колябіна І.Л., Бондаренко Г.М. Кінетика сорбції  $^{90}\text{Sr}$  і  $^{137}\text{Cs}$  бентонітовими глинами Черкаського і Горбівського родовищ з модельних розчинів рідких радіоактивних відходів. Збірник наукових статей XV Міжнародної науково-практичної конференції “Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення” (9 – 13 вересня 2019 р. м. Харків, Україна). С. 309–314.

8. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин. Москва : Мир, 1967. 512 с.

9. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Геокристаллохимия порообразующих октаэдрических смектитов. *Литология и полезные ископаемые*. 1980. №10. С. 3–23.

10. PDF-2. Powder diffraction file, 2003. Database.

11. Тарасевич Ю.И. Определение ИК спектров глинистых минералов и адсорбированных на них веществ. *Укр. Хим. Журн*. 1968. Т. 34, № 5. С. 439–446.

12. Okumura M., Kerisitb S., Bourgc I. C. et al. Radiocesium interaction with clay minerals: Theory and simulation advances Post-Fukushima. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2018. Vol. 189. pp. 135–145.

13. Essington M.E. Soil and Water Chemistry. New York: CRC Press, 2004. 534 p.

14. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их структурные свойства. Состав, строение и формирование свойств. Москва: ГЕОС, 2013. 576 с.

15. Коноплев А.В., Коноплева И.В. Определение характеристик равновесной селективной сорбции радиоцезия почвами и донными отложениями. *Геохимия*. 1999. № 2. С. 207–214.

16. Крупская В.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А., Чернов М.С. Особенности сорбции цезия в бентонитовых барьерных системах при захоронении твердых радиоактивных отходов. *Горный журнал*. 2016. № 2. С. 81–87.

17. Санжарова Н.И., Сысоева А.А., Исамов Н.Н., Алексахин Р.М., Кузнецов В.К., Жигаева Т.Л. Роль химии в реабилитации сельскохозяйственных угодий, подвергшихся радиоактивному загрязнению. *Российский химический журнал*. 2005. Т. 49, № 3. С. 26–34.

18. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Київ : Наукова думка, 1988. 248 с.

19. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. Москва : Мир, 1976. 592 с.

20. Давыдов Ю.П., Вороник Н.И., Шатило Н.Н., Давыдов Д.Ю. О формах нахождения радионуклидов в почвах, загрязненных в результате аварии на Чернобыльской АЭС. *Радиохимия*. 2002. Т. 44, № 3. С. 285–288.

21. Сабодина М. Н. Закономерности поведения радионуклидов при создании техногенногеохимического барьера на основе глин : автореф. дис. ...канд. хим. наук : 02.00.14. Москва, 2008. 27 с.

22. Критерии приемки радиоактивных отходов на захоронение в специально оборудованном

приповерхностном хранилище твердых радиоактивных отходов (СОПХТРО). Первый этап эксплуатации СОПХТРО. Прием РАО от ЗПДЖРО и ЗПТРО ГСП ЧАЭС для захоронения в два симметричных отсека СОПХТРО. 2009 г.

23. Laine, H. and Karttunen, P. (2010), Long-term stability of bentonite – a literature review. Working Report 2010-53, Posiva Oy, Eurajoki, Finland, 132 p. Available from [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/43/066/43066643.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/066/43066643.pdf)

24. Neff D., Elisabeth M.V., Hostis V. et al. Preservation of historical buildings: understanding of corrosion mechanisms of metallic rebars in concrete . Proceedings of “Metal 2007” ICOM-CC. Vol. 4. “Study and conservation of composite artefacts”. 2008. P. 30–35. Available from <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02119980/document>

25. 14<sup>th</sup> Natural Analogue Working Group Workshop (NAWG14) (2015), Abstract Book, Geological Survey of Finland, Olkiluoto, Finland, 169 p. Available from [https://tupa.gtk.fi/julkaisu/opas/op\\_061.pdf](https://tupa.gtk.fi/julkaisu/opas/op_061.pdf)

## References

1. Verkhovna Rada of Ukraine (2019), Decree No. 208-IX of 17.10.2019: *Pro vnesennia zmin do deiakyykh zakonodavchykh orhaniv Ukrainy shchodo vdoskonalennia zakonodavstva z pytan' povodzhennia z radioaktyvnymy vidkhodamy*. Kyiv, UA.

2. Ministry of Health of Ukraine, Decree No. 54 of 02.02.2005: *Pro zatverdzhennya derzhavnykh sanitarnykh pravyl "Osnovni sanitarni pravyla zabezpechennya radiatsiynoyi bezpeky Ukrainy"*. Kyiv, UA. 167 p.

3. *On nuclear and radiation safety in ukraine for 2019* (2020). Report. SNRIU. Kyiv, UA. 71 p.

URL:[https://snriu.gov.ua/storage/app/sites/1/docs/Annual%20Reports/Annual%20reports%20SNRIU/Annual\\_Report\\_2019\\_EN.pdf](https://snriu.gov.ua/storage/app/sites/1/docs/Annual%20Reports/Annual%20reports%20SNRIU/Annual_Report_2019_EN.pdf)

4. Monitoring of geological disposal facilities. Technical and societal Aspects. NEA Report № NEA/RWM/R(2014)2. Paris, France. 72 p. URL: [https://one.oecd.org/document/NEA/RWM/R\(2014\)2/en/pdf](https://one.oecd.org/document/NEA/RWM/R(2014)2/en/pdf) (дата звернення 23.07.2021 р.)

5. Shabalin, B.G., Lavrynenko, O.M., Kosorukov, P.O., Buhera, S.P. (2018), *Mineral. Zhurnal*, Kyiv, UA, Vol. 40 No. 4, pp. 65–78.

6. Shabalin, B.G. (2019), *Ekolohichna bezpeka ta tekhnolohii zakhystu dovkillia*, Kyiv, UA, No. 1, pp. 60–69.

7. Yaroshenko K.K., Shabalin B.G., Koliabina I.L., Bondarenko G.M. (2019), *Proceedings of the XVth International Scientific and Practical Conference “Environmental safety and solutions”*, Kharkiv, UA, pp. 309–314.

8. Grim, R. (1967), *Mineralogiya i prakticheskoye ispolzovaniye glin*. Mir, Moscow, RF, 512 p.

9. Drits V.A., Kossovskaya A.G. (1980), *Litologiya i poleznyye iskopayemye*, Kyiv, UA, No.10, pp. 3–23.

10. PDF-2. Powder diffraction file, 2003, Database.

11. Tarasevych, Yu.I. (1968), *Ukr.Chim.Zhurn.*, Kyiv, UA, Vol. 34 No. 5, pp. 439–446.

12. Okumura, M., Kerisitb, S., Bourgc, I. C. et al. (2018), Radiocesium interaction with clay minerals: Theory and simulation advances Post-Fukushima, *Journal of Environmental Radioactivity*, Vol. 189, pp. 135–145.

13. Essington, M.E. (2004), *Soil and Water Chemistry*. CRC Press, New York, USA, 534 p.

14. Osipov, V.I., Sokolov, V.N. (2013), *Gliny i ikh strukturniye svoistva. Sostav, stroeniye i formirovaniye svoystv*. GEOS, Moscow, RF, 576 p.

15. Konopliev, A.V., Konoplieva, I.V. (1999), *Geokhimiya*, Moscow, RF, No. 2, pp. 207–214.

16. Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina Ye.A., Chernov M.S. (2016), *Gornyy zhurnal*, St.Petersburg, RF, No. 2, pp. 81–87.
17. Sanzharova, N.I., Sysoyeva, A.A., Isamov, N.N. et al. (2005), *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, Moscow, RF, Vol. 49 No. 3, pp. 26–34.
18. Tarasevych, Yu.I. (1988), *Stroyeniye i khimiya poverkhnosti sloistykh silikatov*. Nauk. Dumka, Kyiv, UA, 248 p.
19. Erdeyi-Gruz, T. (1976), *Yavleniya perenosa v vodnykh rastvorakh*. Mir, Moscow, RF, 592 p.
20. Davydov, Yu.P., Voronik, N.I., Shatylo, N.N., Davydov, D.Yu. (2002), *Radiokhimiya*, St.Petersburg, RF, Vol. 44 No. 3, pp. 285–288.
21. Sabodina, M.N. (2008), The thesis of dissertation for a Candidate's degree in Radiochemistry. Moscow, RF, 27 p.
22. *Kriterii priyemki radioaktivnykh otkhodov na zakhoroneniya v spetsial'no oborudovannom pripoverkhnostnom khranilishche tverdyykh radioaktivnykh otkhodov (SOPKHTRO)*. Pervyy etap ekspluatatsii SOPKHTRO. Priyem RAO ot ZPZHRO i ZPTRO GSP CHAES dlya zakhoroneniya v dva simmetrichnykh otseka SOPKHTRO. 2009.
23. Laine, H. and Karttunen, P. (2010), Long-term stability of bentonite – a literature review. Working Report 2010-53, Posiva Oy, Eurajoki, Finland, 132 p. Available from [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/43/066/43066643.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/066/43066643.pdf)
24. Neff, D., Elisabeth, M.V., Hostis, V. et al. (2008), Preservation of historical buildings: understanding of corrosion mechanisms of metallic rebars in concrete. Proceedings of "Metal 2007" ICOM-CC Conference, Vol. 4, pp. 30–35. Available from <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02119980/document>
25. 14<sup>th</sup> Natural Analogue Working Group Workshop (NAWG14) (2015), Abstract Book, Geological Survey of Finland, Olkiluoto, Finland, 169 p. Available from [https://tupa.gtk.fi/julkaisu/opas/op\\_061.pdf](https://tupa.gtk.fi/julkaisu/opas/op_061.pdf)

**REGARDING THE USE OF BENTONITE CLAYS FROM THE CHERKASY DEPOSIT FOR SAFE RADIOACTIVE WASTE DISPOSAL IN NEAR-SURFACE LOW LEVEL WASTE STORAGE FACILITIES: RESEARCHES ON SORPTION PROPERTIES OF BENTONITES**  
**B. Shabalin, K. Yaroshenko, O. Marinich, I. Koliabina, N. Mitsiuk, S. Buhera**

**Shabalin B.G.**, D.Sc. (Geol.), Head of Department, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID: 0000-0002-6425-5999, [b\\_shabalin@ukr.net](mailto:b_shabalin@ukr.net)

**Yaroshenko K.K.**, Ph.D. (Engin.), Researcher, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID: 0000-0002-7180-4642: [igns.yaroshenko@gmail.com](mailto:igns.yaroshenko@gmail.com)

**Marinich O.V.**, Ph.D. (Geol.), Head of Laboratory, State Specialized Enterprise "Central Enterprise for Management of Radioactive Waste", ORCID: 0000000223899341, [olhamarinich@gmail.com](mailto:olhamarinich@gmail.com)

**Koliabina I.L.**, Ph.D. (Geol.), Senior Researcher, Institute of Geological Sciences of National Academy of Sciences of Ukraine, ORCID: 000000026120-4491, [kolira\\_igns@i.ua](mailto:kolira_igns@i.ua)

**Mitsiuk N.B.**, Junior Researcher, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID: 0000-0003-3875-007X, [nmitsiuk@gmail.com](mailto:nmitsiuk@gmail.com)

**Buhera S.P.**, Researcher, State Institution "Institute of Environmental Geochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID: 0000-0001-9968-7591: [sergii.bugera@gmail.com](mailto:sergii.bugera@gmail.com)

*The article is devoted to the study of the barrier properties of bentonite clays from the Cherkasy deposit (Ukraine) as the most promising material for engineered barriers in near-surface disposal facilities for low-level radioactive waste.*

*The work presents a description of the Cherkasy bentonite deposit, in particular, of the most promising II layer of the Dashukivka site, and the composition and properties of the natural and soda-modified (PBA20) bentonites which can be used for safe long-term storage and disposal of radioactive waste. The scanning electron microscope (SEM) images of the samples were made and the chemical and mineral composition of the samples was determined. Based on the obtained data, the Dashukivka bentonite was classified as Al-Fe-montmorillonite. The main rock-forming minerals of the bentonite are montmorillonite (75 ± 3 wt. %) and quartz (20 - 25 wt. %). Infrared spectra of the bentonites in the range of 4000 - 400 cm<sup>-1</sup> are typical for dioctahedral Al-smectites and are almost identical both for the natural and modified samples. The derivatographic analysis (DTA) of the bentonite samples allows us to conclude that the modified bentonite PBA-20 has greater thermal stability than the natural bentonite. The total weight loss of the samples is about 10.3% and 17.8%, respectively. From the experimental study of <sup>137</sup>Cs adsorption from a simulated ChEZ water solution (mineralization – 0.2 g/dm<sup>3</sup>), it was found that the equilibrium in the sorbent-solution system is established within 12 to 14 h, and the degree of adsorption on the modified bentonite PBA-20 reaches 93%. The degree of adsorption on the natural bentonite is 7 - 10% lower. Analysis of the partition coefficients (K<sub>d</sub>) also indicates a higher efficiency of the Na-modified bentonite compared to the natural, and that ion exchange is the main mechanism of caesium adsorption. Increasing of the pH of the initial solution results only in a slight increase of the degree of adsorption. The degree of <sup>137</sup>Cs adsorption on Na-modified bentonite is practically independent of the initial concentration of Ca<sup>2+</sup> (from 16 to 160 mg/dm<sup>3</sup>) and Na<sup>+</sup> (from 6 to 60 mg/dm<sup>3</sup>) in the solution. However, <sup>137</sup>Cs adsorption on natural bentonite decreases with the increase in Na<sup>+</sup> concentration. Thus, the bentonite clays from the Cherkasy deposit (Dashukivka site, II layer) having good barrier properties can be recommend as anti-migration engineered barriers for radioactive waste repositories, in particular, near-surface storage facilities I and II line of Vector complex.*

**Key words:** bentonite, soda-modified bentonite, Cherkasy deposit, radioactive waste, isolation properties, caesium, strontium, sorption.