

Б. Г. Шабалін¹, К. К. Ярошенко^{1,2}, Н. Б. Міцюк¹

¹ ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», вул. Палладіна, 34а, Київ, 03142, Україна

² Інститут геологічних наук НАН України, вул. Олеся Гончара, 55б, Київ, 01054, Україна

Бентонітові глини Черкаського родовища як компоненти ізоляційних бар'єрів приповерхневих сховищ радіоактивних відходів

Ключові слова:

бентоніт,
Черкаське родовище,
ізоляційні властивості,
цезій,
стронцій

Наведено узагальнені результати літературних і власних експериментальних досліджень фізико-хімічних властивостей бентонітових глин для оцінки можливості їхнього використання як компонентів ізоляційних бар'єрів у сховищах захоронення радіоактивних відходів у комплексі виробництв «Вектор». Об'єктом дослідження обрані бентонітові глини Черкаського родовища бентонітових та палигорськітових глин із легкодоступними запасами та можливістю поліпшення техніко-функціональних показників глин. До основних фізико-хімічних характеристик, що визначають техніко-функціональні властивості глинистих бар'єрних матеріалів, віднесено: гранулометричний, мінеральний та хімічний склад; насипну щільність, колоїдальність, вологемність, питому поверхню; стійкість під час взаємодії із техногенною системою; фільтраційні властивості під навантаженням (компресією); сорбційні властивості. Водночас головна увага має бути приділена сорбційним і фільтраційним властивостям. У сорбційних експериментах спостерігається високий ступінь вилучення радіонуклідів стронцію та цезію з модельних розчинів ґрунтових вод комплексу виробництв «Вектор». Ступінь сорбції ^{137}Cs зі слаболужних ($\text{pH} = 7,4$) і малосольових розчинів (з концентрацією Ca^{2+} до 16 мг/дм^3) становить більше 96–99 % для природного бентоніту. Зі збільшенням концентрацій катіонів Ca^{2+} з 160 до 900 мг/дм^3 і pH з $7,4$ до $11,8$ одиниць ступінь сорбції ^{137}Cs зменшується до 80–86 %. При цьому максимальний коефіцієнт розподілу ^{137}Cs за цих умов дорівнює $4,8 \cdot 10^3 \text{ мл/г}$. Ступінь сорбції ^{90}Sr зі слаболужних ($\text{pH} = 7,4$) і малосольових розчинів становить близько 85 %, а максимальний коефіцієнт розподілу дорівнює $0,7 \cdot 10^3 \text{ мл/г}$. Зі збільшенням часу взаємодії бентоніту з водними модельними розчинами відбувається перерозподіл рухомої (обмінної) і нерухомої (необмінної) форм радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr , водночас частка останньої, яка не бере участі у процесах міграції, збільшується. Значення коефіцієнта фільтрації суміші бентоніт-пісок (масове співвідношення 1:4, щільність $1,92 \text{ г/см}^3$) залежить від гідралічного градієнта і становить у середньому $2,2 \cdot 10^{10} \text{ м/с}$ при градієнті понад 10; тоді як під час гідралічних градієнтів менше 10 коефіцієнт фільтрації різко зменшується і знижується до нуля при градієнті менше 1.

Вступ

Екологічно безпечна ізоляція радіоактивних відходів (РАВ) ядерно-паливного циклу є однією

з найважливіших екологічних проблем України. Тому розробка методологічних засад і технологічних принципів створення штучних бар'єрів сховищ захоронення для захисту навколишнього природного

© Б.Г. Шабалін, К.К. Ярошенко, Н.Б. Міцюк, 2025

середовища мають не лише теоретичне, а й велике практичне значення.

На сьогодні в Україні для захоронення низько- і середньоактивних відходів з короткоіснуючими радіонуклідами (КІ НСАВ) уведено в експлуатацію пункт захоронення РАВ (ПЗРВ «Буряківка») траншейного типу і два модульні відсіки спеціального обладнаного приповерхневого сховища твердих радіоактивних відходів (СОПСТРВ). Заплановано ввести в експлуатацію приповерхневі сховища ТРВ-1 і ТРВ-2 на майданчику комплексу виробництв «Вектор» (КВ «Вектор») у Чорнобильській зоні відчуження. Серед радіонуклідного складу КІ НСАВ переважають радіонукліди ^{137}Cs і ^{90}Sr — продукти поділу опроміненого уранового палива, що впливають на радіаційно-екологічну безпеку довкілля [1].

У «Загальнодержавній цільовій екологічній програмі поводження з РАВ» на 2024–2033 рр. [2] передбачається розширення і створення нових поверхневих/приповерхневих сховищ різних класів РАВ на КВ «Вектор» з урахуванням нової класифікації РАВ. Замовником сховищ захоронення РАВ є ДСП «ЦППРВ», діяльність якого пов'язана з вибором майданчика, проектуванням, будівництвом, експлуатацією, закриттям сховищ та всіх об'єктів, що розміщені на майданчиках сховищ і технологічно з ним пов'язані.

Україна постійно працює над удосконаленням і гармонізацією нормативної бази з ядерної та радіаційної безпеки з відповідними нормами та рекомендаціями документів міжнародних організацій (Міжнародної агенції з атомної енергії, Асоціації західноєвропейських органів регулювання ядерної безпеки, Міжнародної комісії з радіаційного захисту, європейських директив). До основних документів, що регулюють цю діяльність щодо безпеки сховищ захоронення КІ НСАВ, можуть бути віднесені такі: нормативний документ «Захоронення радіоактивних відходів у приповерхневих сховищах» (НД 306.604.95), затверджений наказом Мінекобезпеки України від 01.08.1995 р. за № 89; «Вимоги до вибору майданчика для розміщення сховища для захоронення радіоактивних відходів», затверджені наказом Державного комітету ядерного регулювання України від 14.11.2008 р. № 188, зареєстровані в Міністерстві юстиції України від 08.12.2008 р. за № 1166/15857; «Про затвердження Загальних положень безпеки при захороненні радіоактивних відходів», наказ Державної інспекції ядерного регулювання України від 13.08.2018 за № 331, зареєстрований у Міністерстві юстиції

України 05.09.2018 р. за № 1008/32460; «Про затвердження Вимог до структури та змісту звіту з аналізу безпеки поверхневих та приповерхневих сховищ для захоронення радіоактивних відходів», наказ Державної інспекції ядерного регулювання України від 02.12.2019 за № 520, зареєстрований у Міністерстві юстиції України 21.01.2020 р. за № 64/34347 [3].

Загальним принципом, визначеним указаними документами, є принцип багатобар'єрності із застосуванням системи інженерних бар'єрів (СІБ) на шляху розповсюдження іонізуючого випромінювання та радіоактивних речовин у навколишнє природне середовище.

Зазвичай конструкція сучасних приповерхневих сховищ складається з п'яти бар'єрів безпеки:

перший бар'єр — пакувальний комплекс РАВ — матричний матеріал, що вміщує РАВ, баластний заповнювач, контейнер;

другий бар'єр — буферний матеріал, що заповнює вільний простір у відсіках сховища (цемент або цемент із наповнювачем);

третій бар'єр — матеріали стін і перекриттів споруд (бетон і цемент) для розміщення РАВ;

четвертий бар'єр — ізоляційний екран, що підстилає по периметру сховище (бетонно-цементні стіни, днище, перекриття споруд);

п'ятий бар'єр — гідроізоляційний покриваючий екран, який створюють під час закриття сховища.

Використання бетону, цементу і мембран для четвертого бар'єра, а також мембран для п'ятого бар'єра як геохімічно несумісних із природним середовищем, призводить з часом за певних умов до їхньої деградації і, таким чином, потенційного вивільнення радіонуклідів у навколишнє природне середовище, про що свідчать як експериментальні дослідження [5, 6], так і артефакти [7].

У відкритому доступі на офіційних ресурсах знаходяться матеріали на будівництво та експлуатацію ПЗРВ «Буряківка» (на етапі реконструкції), ТРВ-1 і ТРВ-2 (на етапі введення в експлуатацію) і СОПСТРВ (в експлуатації два відсіки сховища).

Наразі в замовника й оператора сховищ захоронення РАВ (ДСП «ЦППРВ») відсутні рекомендації та конкретні специфікації з вибору бар'єрних матеріалів та їхніх характеристик, хоча це має бути визначено вже на стадії проектування сховищ. Характеристики глиняного екрана як компонента ізоляційних бар'єрів, необхідні для забезпечення заявленого терміну експлуатації (для приповерхневих сховищ захоронення РАВ протягом щонайменше 300 років), не вказані. Се-

ред них — показники хімічного і мінерального складу глиняного екрана, коефіцієнта ущільнення, фільтрації, сорбції тощо для визначення техніко-функціональних його властивостей. Проектувальник сховищ, не маючи об'єктивної інформації щодо характеристик глинистих матеріалів, а підрядник, не отримавши в проектній документації вимог до матеріалів, під час закупівлі будуть орієнтуватися на постачальників із нижчими цінами на матеріал, характеристики якого можуть не повністю відповідати вимогам або не бути проконтрольованими. На сьогодні для оцінки безпеки поверхневих/приповерхневих сховищ КВ «Вектор» використовують методи прогнозування поведінки глини або з невідомих родовищ, або суглинків с. Чистогалівка [8], керуючись консервативними оцінками деградації СІБ, через значні прогалини в частині наявності експериментальних фізико-хімічних даних. Це, вочевидь, не є достатнім для того, щоб коректно сформулювати технічне завдання на закупівлю глинистого матеріалу та проводити його вхідний контроль.

Підвищити убезпечення захоронення РАВ можуть бентонітова сировина або матеріали з її компонентом, які широко застосовуються у складі елементів СІБ поверхневих/приповерхневих сховищ РАВ світу. Одним із перших сховищ, яке було вдосконалено та забезпечено додатковою покривною системою захисних шарів (TSPL) із бентонітовою компонентою, було сховище Drigg у Великій Британії [9]. Кілька інших сховищ також зазнали певного виду реконструкції та встановлення додаткових компонентів ізоляційних бар'єрів [10, 11].

За своїми протифільтраційними і протиміграційними властивостями бентонітові глини суттєво переважають інші глинисті матеріали і суглинки [12]. У найпростішому випадку бентонітовий шар використовується в місцях розташування сховищ, де відсутні природні глини.

Для покращення економічної привабливості з дотриманням необхідних вимог безпеки на низці об'єктів захоронення РАВ використовуються різні суміші з бентонітом, зокрема з піском, як прийнята в міжнародній практиці технологія [13].

Тому актуальними і новими є системні та послідовні комплексні дослідження фізико-хімічних властивостей вітчизняних бентонітів, що впливають на технологічні й функціональні властивості глинистої сировини для потенційних складових ізоляційних бар'єрів сховищ захоронення РАВ з урахуванням конкретних умов місця розташування сховищ, етапів їх експлуатації та закриття.

До головних із них належать, зокрема: хімічний, мінеральний і гранулометричний склад, вологість, насипна щільність, питома поверхня, фільтраційні і сорбційні властивості стосовно радіонуклідів РАВ, що захоронюються.

Одним із найбільш вивчених і перспективних родовищ вітчизняних бентонітових глин можна вважати Черкаське родовище бентонітових і палигорських глин (Дашуківська ділянка), яке є найбільшим в Україні (близько 80 % усіх балансових запасів бентонітів країни) і одним з найбільших у Європі [14].

Мета роботи — узагальнення та систематизація фізико-хімічних характеристик бентонітових порід Черкаського родовища як екологічно чистих адсорбуючих матеріалів для створення ізоляційних бар'єрів приповерхневих сховищ РАВ.

Результати та їх обговорення

Головними фізико-хімічними характеристиками, що визначають техніко-функціональні властивості глинистих бар'єрних матеріалів є:

- хімічний, мінеральний та гранулометричний склад;
- структурні особливості;
- вологість, насипна щільність, питома поверхня (фізичні властивості);
- стійкість при взаємодії з техногенною системою (еволюційні властивості);
- фільтраційні властивості під навантаженням;
- сорбційні властивості — ємність катіонного обміну, коефіцієнти сорбційного розподілу радіонуклідів, сорбційна ємність.

Бентоніти — група різних за походженням глинистих порід суттєво смектитового складу [15]. Бентонітові породи з Черкаського родовища є породами неогенового періоду. Черкаське родовище — це родовище теригенно-колоїдно-осадового типу, яке сформувалося в лужному морському середовищі (морський підтип) і знаходиться в осадовому чохлі центральної частини Українського щита. Родовище складається з декількох ділянок (Дашуківська, Босівська, Ріпкинська). Основний видобуток ведуть на Дашуківській ділянці площею близько 2,7 км². Нині родовище розробляє ПАТ «Дашуківські бентоніти». Другий продуктивний пласт Дашуківської ділянки представлений зеленувато-сірим бентонітом, потужність якого варіює від 1,5 до 12,9 м (у середньому 7,5 м). Запаси бентонітової сировини Черкаського родовища становлять близько 18 млн т [16]. Зазначимо,

що бентонітові глини Черкаського родовища були успішно використані для дезактивації зовнішніх і внутрішніх поверхонь будинків і споруд, які зазнали радіоактивного забруднення в результаті аварії на Чорнобильській АЕС.

Бентоніти є трьохкомпонентною системою, яка складається з мінерального скелета, води і повітря. Мінеральні частинки займають лише частину об'єму (55–68 %), іншу частину становлять пори, заповнені водою, і незначну кількість (2 %) — повітря. Одним із важливих критеріїв оцінки якості бентонітових порід є вміст монтморилоніту — відомого представника діоктаедричних смектитів. Якщо кількість монтморилоніту перевищує 60 %, то глини називаються бентонітами, якщо відсоток нижчий, то бентонітоподібними.

На мікрофотографіях природних бентонітів Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар) виділяються щільні мікроагрегати різної конфігурації, часто з чіткими контурами (рис. 1), а також контури окремих тонкодисперсних лускуватих частинок, інколи подовженої жолобоподібної форми, що пов'язано з кристалохімічними особливостями монтморилоніту (основного породоутворювального мінералу бентонітів) і лінійними напруженнями у його кристалічній ґратці. Середній розмір частинок не перевищує 30 нм, і такі морфологічні форми є характерними для переважної більшості бентонітів, що мають високу колоїдальність.

Для монтморилоніту характерною є шарувата кристалічна структура (3-шарова), а саме Al-Fe-Mg-октаедрична сітка, укладена між сітками кремнекисисенових тетраедрів (структура TOT), що утворюють шари (рис. 2) [13].

Монтморилоніт має моноклінні параметри ґратки: a (5,17 Å), b (8,94 Å), c (змінюється від складу обмінних катіонів, d_{001} приблизно 12–15 нм), β 99,54°,

$Z = 1$, група C2/m або C2. Залежно від електронної і геометричної будови адсорбату ґратки монтморилоніту розширюються на 0,3...1,2 нм, оскільки в міжшаровому просторі може розташовуватись один чи кілька молекулярних шарів адсорбуючої речовини [15]. Як правило, найбільш інформативним (чутливим до домішок) є перший рефлекс фази d_{001} монтморилоніту, позиція якого залежить від походження природного мінералу. При заміщенні обмінних катіонів Ca^{2+} у природному бентоніті на катіон Na^+ розмір частинок по осі «с» зменшується, що спостерігається на рентгенограмах модифікованого бентоніту. Для природного бентоніту характерний дифракційний відбиток фіксується при 1,55 нм, а для модифікованого бентоніту — 1,368 нм [17]. Слід також зазначити, що відбиття на дифрактограмах у випадку природних монтморилонітів досить широкі та асиметричні, що свідчить про неупорядкованість структури і високу дисперсність їхніх кристалів.

Бентонітові глини мають постійний негативний заряд на поверхні мінералу, який виникає внаслідок ізоморфних заміщень у тетраедричних і октаедричних сітках. Невеликий внесок (зазвичай до 20 %) у негативний заряд вносять функціональні групи на бокових гранях і ребрах частинок глини, де Si–O–Si та Al–O–Al зв'язки тетраедричних і октаедричних сіток розриваються з утворенням груп Si–OH (силанольні) і Al–OH (алюмінольні), які залежно від pH беруть участь в іонному обміні. Силанольні групи і координаційно зв'язані молекули води на гранях частинок проявляють кислотні властивості, а алюмінольні є лужної природи.

При тетраедричному заміщенні заряд є набагато більш локалізованим і доступним для катіонів, ніж октаедричний, тому обмінні катіони щільніше утри-

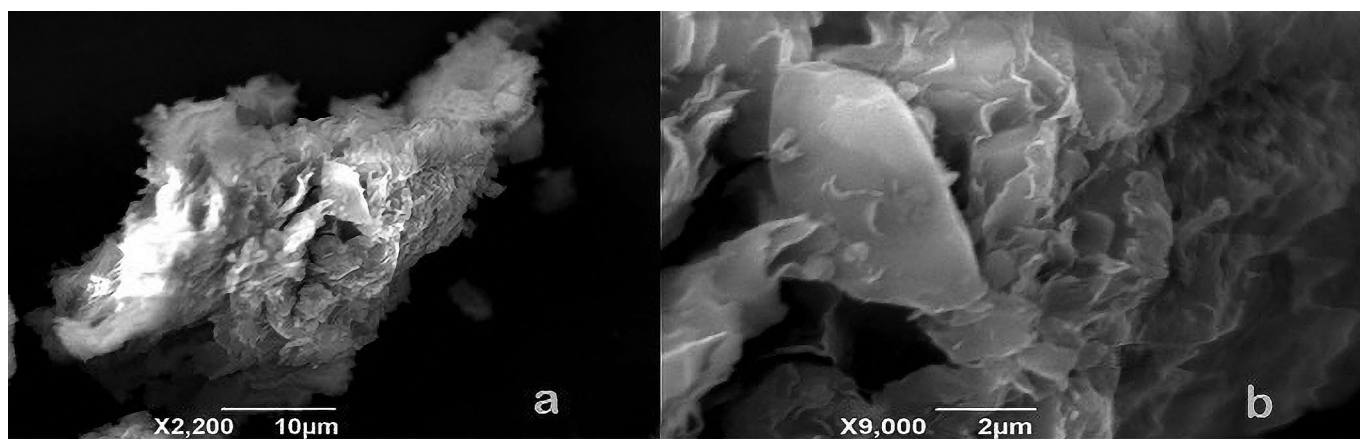


Рис. 1. СЕМ-зображення природних бентонітів Черкаського родовища

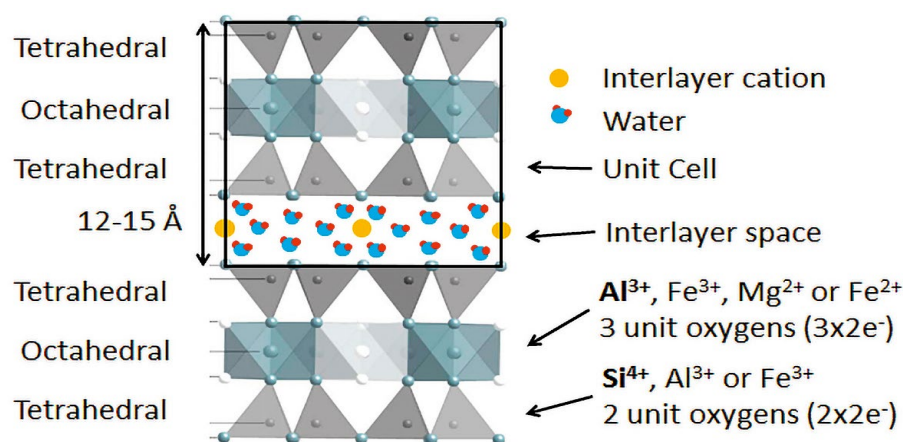


Рис. 2. Схематичне зображення 2 : 1 (тетраедричне-октаедричне) монтморилоніту [15]

муються на базальній поверхні глини [18]. Ще однією важливою властивістю монтморилонітів є тип міжшарового катіона, який врівноважує від'ємний дефіцит зарядів тетраедрів і октаедрів монтморилоніту. Різні катіони з різними розмірами та енергією гідратації впливають на кілька фізико-хімічних властивостей глини, зокрема гідратацію і набухання [19]. Міжшаровий обмінний комплекс монтморилоніту переважно представлений іонами Ca²⁺ і Na⁺, що знаходяться у просторі між ТОТ-шарами. Іон Ca²⁺ є міцно зв'язуючим іоном, що зумовлює меншу міжшарову відстань, створюючи «більш ущільнену» структуру. Загалом менш гідратовані іони зв'язуються сильніше, ніж інші. Міжшаровий простір частинок глини з різними катіонами також відрізняється, оскільки в ньому розташовується один чи кілька молекулярних шарів адсорбуючої речовини. Визначальними для процесів сорбції на поверхні монтморилоніту є катіонообмінні центри базальних граней гексагональних частинок мінералу, що обумовлені нестехіометричним гетеровалентним ізоморфізмом у тетраедричних і октаедричних сітках їхніх структурних пакетів, а також ≡Si-OH, =Al-OH групами на бічних гранях частинок.

Для Дашуківського монтморилоніту, як і для інших монтморилонітів, характерна переважна локалізація негативного заряду в октаедричних позиціях. Сумарний міжшаровий заряд структурної решітки становить 0,364, у тетраедричному шарі — 0,179, а в октаедричному — 0,185 валентних одиниць. Сумарна ємність катіонного обміну бентоніту Черкаського родовища — 77,6 мг-екв/100 г сухої глини. Склад обмінних катіонів: Ca²⁺ — 41,3; Mg²⁺ — 32,6; Na⁺ — 2,6; K⁺ — 1,2 мг-екв/100 г [17]. За даними [14], склад обмінних катіонів: Ca²⁺ + Mg²⁺ — 89,0; Na⁺ + K⁺ — 0,5 мг-екв/100 г.

Для ідентифікації функціональних груп бентонітову глину було досліджено методом FT-IR [20]. Інфрачервоні спектри в області 4000–400 см⁻¹ є типовими для діоктаедричних Al-сметитів, які характеризуються двома основними областями. У першій області 4000–3000 см⁻¹ знаходяться смуги валентних коливань ОН-груп, зв'язаних з октаедричними катіонами, а також молекул води, асоційованих через водневі зв'язки. У другій області 1400–400 см⁻¹ зосереджені смуги силікатної структури. При цьому однозначно ідентифікуються смуги, що належать до валентних і деформаційних коливань ОН-груп і молекул води, а також до валентних коливань силікатної структури. Область деформаційних коливань силікатної структури визначається неоднозначно.

Бентонітові глини Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар) складаються переважно з низькодисперсних фракцій. Фракція розміром 0,005–0,001 мм становить 86–87,5 мас.% [20, 21].

Загальний хімічний склад бентонітових порід враховує склад поліфазних мінералів, що входять до складу породи. Хімічний склад бентоніту Дашуківської ділянки (II шар) Черкаського родовища непостійний. За даними хімічних аналізів, спостерігаються такі коливання складу (у мас.%): SiO₂ — 50–60; Al₂O₃ — 14–19,5; Fe₂O₃ + FeO — 2,4–8; MgO — 1,4–2,6; CaO — 1,3–3,0; H₂O — 10–14. Крім того, присутні K₂O, Na₂O (Na₂O + K₂O) — 0,16–0,2 %, а іноді сірка (SO₃²⁻) і вуглець (CO₃²⁻). Вміст сіліціуму зумовлений присутністю його у складі монтморилоніту (основний породотвірний глинистий мінерал бентонітової породи), а також у вигляді домішкового кварцу, кристобаліту і кремнезему, що підтверджується даними плазмотомної емісійної спектроскопії. Алюміній знаходиться переважно в монтморилоніті, хоча незначна його ча-

стина може бути пов'язана з іншими глинистими мінералами (каолінит), слюдою або польовими шпатами. Високий вміст феруму може бути пов'язаний з монтморилонітом і його обмінним комплексом або/і присутністю гетиту, гематиту та інших мінералів феруму, які важко фіксуються методами рентгенівської дифракції.

Співвідношення ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) у хімічному складі бентоніту становить приблизно 1/3, що відповідає монтморилонітам, а співвідношення $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/(\text{CaO} + \text{MgO})$, що наближається до 0,136, визначає монтморилоніт як Са-монтморилоніт. Враховуючи той факт, що аналіз хімічного й мінерального складу глин Дашуківської ділянки виконано в різних лабораторіях і на різних зразках, опубліковані дані щодо вмісту монтморилоніту варіюють від 58 до 90 мас.%; а неглинистих, як-от кварцу — від 7 до 30 мас.% і кальциту — від 3 до 10 мас.%. Виявлено інші мінерали, вміст яких не перевищує 35 мас.%, — каолінит, гідрослюда, анатаз, польові шпати. Зазначимо, що з глибиною II шару (7,5 м) Са-монтморилоніт значно переважає (до 90 мас.%), а вміст кварцу більший у верхній частині шару (3,0–5,8 м), тоді як на глибинах 6,5 і 7,5 м його кількість значно менша (10 мас.%) [22].

За даними [17], мінеральний склад (напівкількісний рентгенофазовий аналіз) природних бентонітових глин Дашуківської ділянки (II шар) представлений переважно (мас.%) Са-монтморилонітом (75–78) і кварцом (15–20), виявлено присутність домішок кальциту (3–5), каолініту (3–5), слюди (5), польового шпату (3). Відносно низький вміст карбонатів у бентоніті і практична відсутність органічної речовини є позитивною особливістю, яка потенційно підвищує його придатність для використання в разі створення бентонітового буфера [10].

Для природних бентонітів Черкаського родовища насипна питома вага (об'ємна маса) становить $1600\div1840$ кг/м³, щільність твердої частини (скелета) — $2,68\div2,74$ г/см³, а за природної вологості — $1,65\div2,02$ г/см³. Підвищення щільності бентонітів пов'язано з мінералами-домішками [14].

Питома поверхня ($S_{\text{пит}}$), визначена за адсорбцією газоподібного азоту (метод БЕТ), знаходиться в діапазоні $36\text{--}40$ м²/г [17]. $S_{\text{пит}}$ за адсорбцією парів води значно перевищує отримані величини $S_{\text{пит}}$ за азотом, що обумовлено меншим розміром молекули води (діаметр 0,28 нм) у порівнянні з молекулою азоту (0,39 нм).

Монтморилоніт відносять до мікрошаруватих мінералів зі змінним у процесі адсорбції розміром пор. Для адсорбції радіонуклідів структура пор бентоніту має значення тільки в тому випадку, коли значну

частину його поверхні займають пори, діаметр яких не перевищує одного або двох діаметрів молекул адсорбату. Якщо ж пори дуже малі, то кількість адсорбованої речовини знижується. Загалом пори бентонітів поділяються на макро-, мезо- та мікропори. Макро- і здебільшого мезопори є транспортом у процесі адсорбції. Від наявності мікропор, розподілу їх за радіусами та їхнього об'єму залежить ефективність селективних адсорбційних процесів.

Здебільшого радіус пор природних бентонітів Черкаського родовища знаходиться в діапазоні $1,8\div2,5$ нм (мікропори) та $2,5\div5,0$ нм (мезопори). При цьому розподіл пор за об'ємами становить відповідно: мікропори $0,004\div0,016$ см³/г, мезопори $0,016\div0,053$ см³/г, макропори $0,053\div0,056$ см³/г [23].

Важливою властивістю бентонітів є здатність їх до поглинання дисперсійного середовища (набрякання), що супроводжується збільшенням об'єму бентонітової фази. В основі набрякання бентонітів лежить дія адсорбційних, капілярних і осмотичних сил, від яких залежить утримання водного середовища в структурі бентоніту. Набрякання обумовлене структурними особливостями — здатністю до набрякання за рахунок внутрішньокристалічного поглинання води, яке визначається енергією гідратації обмінних катіонів на поверхні частинок бентоніту [24]. На величину і швидкість набрякання бентонітів значний вплив чинить склад іонообмінного комплексу, а також присутність мінеральних домішок. Ступінь набрякання (відносна вологість, мас.%) у природного бентоніту Черкаського родовища становить близько 65–70 %, а кількість зв'язаної води — 17,3 мл/г [23].

Для ізоляційних бар'єрів сховищ РАВ передусім важливі фільтраційна і сорбційна активність щодо водних радіаційно забруднених розчинів (зокрема ізоляційних бар'єрів в основі сховищ). Низька фільтрація є однією з головних властивостей бентонітових глин. Низькі значення коефіцієнтів фільтрації можуть бути отримані насамперед за рахунок ущільнення бентонітів, що й використовується в переважній більшості сучасних концепцій сховищ РАВ.

Теорія фільтрації ізоляційних бар'єрів на основі бентоніту розглядає адвективний рух води лише за наявності початкового градієнта напору водних розчинів і співвідношення відкритих (наскрізних) і закритих (які не мають виходу з протилежного боку) каналів [25]. Дослідження мікроструктури сформованого порового простору після гідратації ущільненого бентоніту показує, що доступна активна пористість, по якій може відбуватися фільтрація, буде мінімаль-

на або практично відсутня [26]. Розмір сформованих пор залежить від тиску набрякання, який, у свою чергу, контролюється особливостями будови бентоніту і складом розчину, що фільтрується.

Відомо, що вода в бентонітах залежно від конкретних умов рухається з різною швидкістю і може досягати «критичної» швидкості, за умов перевищення якої виникає механічна суфозія — винос рухливої води з бентоніту в міру збільшення пористості й ослаблення зв'язків між його більшими частинками. У результаті цього змінюється фільтраційна здатність бентоніту і його властивості. Тому використання неуцільненого бентоніту як одного з компонентів підстильного бар'єра в основі сховищ РАВ не дасть очікуваних результатів. Експериментальні дослідження [27] доводять, що при перевищенні тиску води на контактуючу суміш бентоніту з піском вода рухається до пор між бентонітом і піском. Варто зазначити, що під час використання таких важливих показників, як коефіцієнти фільтрації, слід вказувати, за якого ущільнення одержували (або потрібно одержати) необхідні значення, тому що один і той самий матеріал матиме різні гідроізоляційні властивості за різних ущільнень.

Визначені фільтраційні властивості черкаського природного бентоніту та його сумішей з дрібнозернистим піском показують, що:

коефіцієнт фільтрації природної бентонітової глини щільністю $1,5 \text{ г/см}^3$ за низьких значень гідравлічного градієнта (<90) залежить від гідравлічного градієнта і практично знижується до нуля. Натомість за високого градієнта (від 91 до 184) він має постійне значення $1,3 \cdot 10^{-12} \text{ м/с}$;

коефіцієнт фільтрації дрібнозернистого піску (щільністю $1,6 \text{ г/см}^3$) практично не залежить від гідравлічного градієнта і становить у середньому $1,63 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$;

значення коефіцієнта фільтрації суміші бентоніт-пісок (масове співвідношення 1 : 4, щільність $1,92 \text{ г/см}^3$) залежить від гідравлічного градієнта і становить у середньому $2,2 \cdot 10^{10} \text{ м/с}$ при градієнті більше 10, у той час як при гідравлічних градієнтах менше 10 коефіцієнт фільтрації різко зменшується і знижується до нуля при градієнті менше 1.

За своїми протифільтраційними характеристиками природний бентоніт Черкаського родовища і його суміш з піском близькі до відповідних показників коефіцієнтів фільтрації бентоніту в різних сумішах нижнього ізоляційного бар'єра приповерхневих сховищ РАВ, зокрема сховища Drigg (Велика Брита-

нія) — $1 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-11} \text{ м/с}$, сховища El Cabril (Іспанія) — $1 \cdot 10^{-11} \text{ м/с}$, сховища Forsmark (Швеція) — $1 \cdot 10^{-9} \text{ м/с}$ [28]. Це свідчить про досить високу якість черкаського бентоніту та його ефективність для використання як ізоляційного бар'єра у системі приповерхневого сховища РАВ [29].

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

Сорбція радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr залежить від концентрації конкуруючих катіонів у водному розчині та йонної сили в усьому діапазоні значень рН. Специфічність та ємність бентонітових глин стосовно Cs^+ і Sr^{2+} визначається не тільки вмістом у них обмінних катіонів, що розміщуються в пустотах кристалічної ґратки у гідратному оточенні, їхніми розмірами і співвідношенням, селективністю обмінних центрів, але й особливостями макро- і мікроструктури [30].

Одним із методів оцінки сорбційних властивостей бентонітових глин відносно радіонуклідів є визначення фізико-хімічних форм їхньої фіксації, які надають важливу інформацію щодо міцності поглинання їх і повинні бути враховані під час оцінки безпеки сховищ РАВ, оскільки нерозчинна форма залишається в незмінному вигляді й не бере участі в процесах міграції, а більший ореол забруднення геологічного середовища прямо пропорційний частці обмінної форми в початковий момент часу. Для визначення фізико-хімічних форм фіксації ^{90}Sr , ^{137}Cs використовується метод послідовного вилуговування. У кожному фільтраті визначають ступінь десорбції досліджуваних радіонуклідів, вимірюючи їхню залишкову концентрацію (активність).

Інтенсивність десорбції залежить від ступеня окристалізованості, наявності порушень у впорядкованості шарів та інших дефектів у структурі монтморилоніту. Так, погана окристалізованість і дефек-

тність структури призводить не лише до значної десорбції поглинених радіонуклідів під час промивання дистильованою водою, водними ацетатними і кислотними розчинами, але й до можливого руйнування його кристалічної структури при насиченні адсорбатами.

Проведено дослідження ступеня сорбції ^{137}Cs і ^{90}Sr з модельних розчинів ґрунтових вод Чорнобильської зони відчуження [20], як того вимагають критерії приймання РАВ у сховища РАВ [31] і водних розчинів, що імітують деградацію бетонно-цементних конструкцій (вплив збільшених концентрацій Ca^{2+} і лужних рН) СІБ приповерхневих сховищ РАВ [32].

Отримані дані свідчать про те, що найшвидше сорбція відбувається в початковий період часу. Форма кінетичної кривої для ^{137}Cs показує, що ступінь сорбції ^{137}Cs за перші години процесу зростає. Потім темп різко знижується і крива виходить на рівень максимальної сорбції. Максимальний ступінь сорбції ^{137}Cs з розчинів досягається вже в перші 4 год. Для ^{90}Sr максимальний ступінь сорбції досягається за 14 год.

Ступінь сорбції ^{137}Cs (S, %) зі слаболужних (рН = 7,4) і малосольових модельних розчинів (із концентрацією Ca^{2+} до 16 мг/дм³) становить більше 95–98 ± 1,3 % для природного бентоніту [33].

Зі збільшенням концентрацій катіонів Ca^{2+} зі 160 до 900 мг/дм³ і рН з 7,4 до 11,8 одиниць ступінь сорбції ^{137}Cs бентонітами зменшується до 85 ± 1,5 %, але його значення залишаються доволі високими — не менше 80 %. Коефіцієнт сорбції ^{137}Cs (Kd) за цих умов дорівнює $4,8 \cdot 10^3$ мл/г.

Ступінь сорбції ^{90}Sr зі слаболужних (рН = 7,4) і малосольових модельних розчинів становить 85 ± 1,5 %. Коефіцієнт сорбції за цих умов дорівнює $0,7 \cdot 10^3$ мл/г. Зі збільшенням концентрації іонів Ca^{2+} (до 160 мг/дм³) і рН (до 11,8) у модельному розчині ступінь сорбції ^{90}Sr різко зменшується на 35–40 % порівняно із сорбцією ^{137}Cs за аналогічних умов [32].

Нижчу сорбцію стронцію порівняно з цезієм можна пояснити конкуренцією з іншими катіонами, присутніми у складі модельних розчинів. Слід зазначити, що в модельних розчинах із додаванням розчинів CaCl_2 з лужним рН присутня незначна кількість осадів, переважно оксидів, гідроксидів, оксигідроксидів феруму (гематит, гетит, лімоніт), а також карбонатів кальцію (кальцит, арагоніт, доломіт). Оксиди і гідратовані оксиди феруму та карбонати кальцію відіграють важливу роль у процесах сорбції цезію і стронцію на бентонітах і можуть одночасно

сорбувати радіонукліди і блокувати їхні центри сорбції в монтморилонітах.

Таким чином, експериментальні дослідження сорбційних властивостей бентонітових глин Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар) показують, що їх використання як одного з основних компонентів ізоляційних екранів в основі сховищ РАВ дасть змогу суттєво зменшити міграцію в зону аерації радіонуклідів ^{90}Sr і ^{137}Cs навіть у разі можливого потрапляння атмосферних опадів і ґрунтових вод у сховище. Довгоіснуючі радіонукліди чорнобильського походження (плутоній, америцій, європій) з великою ймовірністю також будуть надійно зв'язані в ізоляційних екранах в основі сховищ РАВ, оскільки мають подібні до цезію міграційні властивості. Разом з тим на довгострокову перспективу в разі руйнування бетонно-цементних компонентів СІБ сорбційна активність бентонітів зменшується (див. таблицю).

Нижче наведено усереднені основні показники складу і фізико-хімічних властивостей природної бентонітової глини Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар) для створення ізоляційних екранів приповерхневих сховищ РАВ.

Вміст смектитового мінералу (монтморил.).....	70–75 мас.%
Вміст CaCO_3	3–5 мас.%
Вміст $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	7–8 мас.%
Вміст SO_3	0,15–0,20 мас.%
Вміст піску (кварцу).....	до 15–25 мас.%
Ступінь набухання.....	65–70 %
Насипна щільність (об'ємна маса)	1600–1840 кг/м ³
Число пластичності	27,3–50,0 %
Питома поверхня.....	36–40 м ² /г
рН порової води	8–9,5
Пористість	30–32 %
Колоїдальність.....	17–66 %
Питома поверхня ($S_{\text{пит.}}$ газоподібний азот)	36–40 м ² /г
Коефіц. фільтрації бентоніту/	
бентоніту з піском (1 : 4)	$2,2 \cdot 10^{10}$ м/с
ЄОК.....	> 75 мг-екв/100 г
Ступінь сорбції (S); (рН = 7,4).....	^{137}Cs = 98 %, ^{90}Sr = 75–80 %

Під час вибору бентонітової глини як компонента ізоляційного бар'єра сховища РАВ можна орієнтуватися на наведені в таблиці показники, водночас питання практичного застосування бентонітових глин для забезпечення захоронення РАВ вимагає подальшого вивчення з урахуванням фактичної якості збудованих інженерних бар'єрів.

Висновки

Аналіз літературних і власних експериментальних даних щодо фізико-хімічних властивостей бентонітових глин Черкаського родовища дозволив зробити наведені нижче висновки.

1. Бентонітові глини Черкаського родовища бентонітових і палигорськітових глин (Дашуківська ділянка, II шар) мають високі коефіцієнти фільтрації під навантаженням (компресією); підвищену здатність до катіонного обміну, високу питому поверхню, мінімальний розмір частинок та ефективні функціональні центри сорбції, стійкість при взаємодії з техногенною системою.

2. У сорбційних експериментах для бентонітових глин спостерігається високий ступінь вилучення радіонуклідів стронцію та цезію з модельних розчинів ґрунтових вод комплексу виробництв «Вектор». Максимальна адсорбційна здатність до ізотопу ^{137}Cs з модельних розчинів за присутності конкуруючих катіонів досягається вже в перші 4 год рівноваги, для ^{90}Sr — за 14 год. Ступінь сорбції ^{137}Cs зі слаболужних ($\text{pH} = 7,4$) і малосольових модельних розчинів (з концентрацією Ca^{2+} до 16 мг/дм^3) становить понад 96–99 % для природного бентоніту, тобто цезій практично повністю сорбується. Зі збільшенням концентрацій катіонів Ca^{2+} зі 160 до 900 мг/дм^3 і pH з 7,4 до 11,8 одиниць ступінь сорбції ^{137}Cs зменшується до 86 %, але його значення залишаються доволі високими — не менше 80 %. При цьому максимальний коефіцієнт розподілу ^{137}Cs за цих умов дорівнює $4,8 \cdot 10^3 \text{ мл/г}$. Ступінь сорбції ^{90}Sr зі слаболужних ($\text{pH} = 7,4$) і малосольових модельних розчинів становить 85 %, а максимальний коефіцієнт розподілу за цих умов дорівнює $0,7 \cdot 10^3 \text{ мл/г}$. Зі збільшенням часу взаємодії бентоніту з водними модельними розчинами відбувається перерозподіл рухомої (обмінна) і нерухомої (необмінна) форм радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr , водночас частка останньої, яка не бере участі у процесах міграції, збільшується.

3. Значення коефіцієнта фільтрації суміші бентоніт-пісок (масове співвідношення 1 : 4, щільність $1,92 \text{ г/см}^3$) залежить від гідравлічного градієнта і становить у середньому $2,2 \cdot 10^{10} \text{ м/с}$ за градієнта більше 10; у той час як при гідравлічних градієнтах менше 10 коефіцієнт фільтрації різко зменшується і знижується до нуля при градієнті менше 1.

4. Проведений комплексний аналіз бентонітових глин Черкаського родовища з урахуванням великих промислових і легкодоступних запасів та можливість поліпшення їхніх техніко-функціональних показни-

ків свідчать про високу якість черкаського бентоніту і дають змогу рекомендувати бентонітові глини Черкаського родовища як додатковий ізоляційний бар'єр приповерхневих сховищ для захоронення РАВ.

5. У разі вибору бентонітової глини Черкаського родовища можна орієнтуватися на наведені у статті фізико-хімічні показники. Водночас питання практичного застосування бентонітових глин Черкаського родовища для забезпечення певного об'єкта захоронення РАВ вимагає подальшого вивчення з урахуванням фактичної якості збудованих інженерних бар'єрів.

Список використаної літератури

1. Major releases of radionuclides to the environment. ICRU Report 92 // Journal of the ICRU. – 2015. – Vol. 15, no. 1–2. – doi.org/10.1093/jicru_ndy010.
2. Проект Закону України від 23.12.2024 № 12356 «Про Загальнодержавну цільову екологічну програму поводження з радіоактивними відходами». – Київ, 2024. – Режим доступу: <https://itd.rada.gov.ua/billinfo/Bills/Card/55509>.
3. НП 306.4.223-2020. Вимоги до структури та змісту звіту з аналізу безпеки поверхневих та приповерхневих сховищ для захоронення радіоактивних відходів. Затвердж. наказом Держатомрегулювання від 02.12.2019, № 520; МЮУ від 21.01.2020, № 64/34347; НАЕК від 25.02.2020. – 184 с. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0064-20#Text>.
4. НП 306.4.149-2008. Вимоги до вибору майданчиків для розміщення сховища для захоронення радіоактивних відходів. Затвердж. наказом Держатомрегулювання від 14.11.2008, № 188, зареєстровано у Міністерстві юстиції від 08.12.2008, № 1166/15857. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1166-08#Text>.
5. Pusch R. Interaction of cement and smectitic clay – Theory and practice / R. Pusch, H. Zwahr, R. Gerbe, J. Schomburg // Applied Clay Science. – 2003. – Vol. 23. – P. 203210. – doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00104-2.
6. Natural systems evidence for the alteration of clay under alkaline conditions: An example from Searles Lake, California / D. Savage, S. Benbow, C. Watson [et al.] // Applied Clay Science. – 2010. – Vol. 47. – P. 72–81. – doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.024.
7. 4th Natural Analogue Working Group Workshop (NAWG14). Abstract Book. – Olkiluoto, Finland. – 2015. – 169 p.
8. Чистогалівське родовище. Спеціальний дозвіл на користування надрами від 29.08.2018, № 6278 / Державна служба геології та надр України. – 10 с.

9. Coyle A. Waste acceptance policy and operational developments at the UK's Drigg LLW disposal site / A. Coyle, P.D. Grimwood, W.J. Paul // IAEA: International symposium on experience in the planning and operation of low level waste disposal facilities. – IAEA. – 1997. – P. 339–349. – Available at: <https://inis.iaea.org/records/v7bjz-ebw50>.
10. Sellin P. The use of clay as an engineered barrier in radioactive-waste management – A Review / P. Sellin, O. X. Leupin // *Clays and Clay Minerals*. – 2014. – Vol. 61 (6). – P. 477–498.
11. Dohrmanna R. The Role of Clays for Safe Storage of Nuclear Waste / R. Dohrmanna, S. Kaufholda, B. Lundqvist // *Handbook of Clay Science*. – 2013. – Vol. 5, Chap. 5.4. – P. 677–710.
12. Wilson M. J. Rock-forming minerals. Sheet Silicates / M. J. Wilson // *Clays Minerals*. – London : The Geological Society, 2013. – 724 p.
13. Mollins L. H. Predicting the properties of bentonite-sand mixtures / L. H. Mollins, D. I. Stewart, T. W. Cousens // *Clay Minerals*. – 1996. – № 31 (2). – P. 243–252. – doi.org/10.1180/claymin.1996.031.2.10.
14. Звіт з оцінки впливу на довкілля з видобування та переробки основної корисної копалини – бентонітових глин як нерудної сировини для металургії (формування та грудкування рудних концентратів), в якості супутніх корисних копалин – палигорськітових і палигорскіт-монтморилонітових глин як сировини для виробництва бурових розчинів (Черкаська обл., Лисянський район, с. Дашуківка, північна околиця). Черкаси, 2019. – 337 с.
15. Bergaya F. *Handbook of Clay Science* / F. Bergaya, G. Lagaly // *Developments in Clay Science* 5A. Elsevier. – 2013. – 813 p.
16. Мінеральні ресурси України. Глини бентонітові. – Київ : Державне науково-виробниче підприємство «Державний інформаційний геологічний фонд України». – 2020. – С. 132–134.
17. Перспективи використання природних смектитових глин України для створення геологічного сховища радіоактивних відходів / Б. Г. Шабалін, О. М. Лавриненко, П. О. Косоруков, С. П. Бугера // *Мінералогічний журнал*. – 2018. – Т. 40, № 4. – С. 65–78. – doi.org/10.15407/mineraljournal.40.04.065.
18. Surface geochemistry of the clay minerals / G. Sposito, N. T. Skipper, R. Sutton [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – U.S.A., 1999. – Vol. 96 (7). – P. 3358–3364.
19. Bleam W. F. The nature of cation-substitution sites in phyllosilicates // *Clay Minerals*. – 1990. – Vol. 38, no. 5. – P. 527–536. – doi.org/10.1073/pnas.96.7.3358.
20. Mineralogical-geochemical properties of bentonite clays of the Cherkasy Deposit to increase the environmental safety of radwaste disposal at the Vektor Storage Complex / B. Shabalin, K. Yaroshenko, S. Buhera, N. Mitsiuk // *Systems, Decision and Control in Energy III. Studies in Systems, Decision and Control* / A. Zaporozhets (ed). – 2022. – Vol. 399. – P. 203–220. – doi.org/10.1007/978-3-030-87675-3_12.
21. Effect of the surface hydration of clay minerals on the adsorption of cesium and strontium from dilute solutions / Y. Zabulonov, V. Kadoshnikov, H. Zadvernyuk, T. Melnychenko, V. Molochko // *Adsorption*. – Springer. – 2020. – Vol. 27. – P. 41–48. – doi.org/10.1007/s10450-020-00263-y.
22. Андреева О. Порівняльний аналіз мінерального складу бентонітових глин черкаського бентонітосного району / О. Андреева, В. Шунько, О. Гречановська // *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія*. – 2016. – № 2 (73). – С. 13–19.
23. Петрушка І. М. Характеристика розподілу діаметра пор природних і модифікованих сорбентів / І. М. Петрушка, О. Д. Тарасович, К. І. Петрушка // *Науковий вісник НЛТУ України*. – Вип. 23 (7). – С. 102–106.
24. Куковский Е. Г. Особенности кристаллического строения и физико-химические свойства глинистых минералов: монография / Е. Г. Куковский. – Киев : Наукова думка, 1967. – 104 с.
25. Неймарк И. Е. Пory в твердых телах и их значение в технологических процессах / И. Е. Неймарк. – Москва : Знание, 1984. – 64 с.
26. Pashley R. M. Molecular layering of water in thin films between mica surfaces and its relation to hydration forces / R. M. Pashley, J. N. Israelachvili // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1984. – Vol. 101, no. 2. – С. 511–523.
27. Гольдберг В. М. Проницаемость и фильтрация в глинах / В. М. Гольдберг, Н. П. Скворцов. – Москва : Недра, 1986. – 160 с. – Режим доступа: <https://libarch.nmu.org.ua/handle/GenofondUA/69721?locale-attribute=es>.
28. Шабалін Б. Г. Захоронення короткоіснуючих низько- і середньоактивних відходів: практика світового досвіду / Б. Г. Шабалін, О. М. Лавриненко, Н. Б. Міцюк // *Вісник НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського»*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2023. – № 1 (22). – С. 75–87. – doi.org/10.20535/2617-9741.1.2023.276449.
29. Черкаський бентоніт як компонент ізоляційних бар'єрів сховищ радіоактивних відходів: фільтраційні властивості / Б. Г. Шабалін, Г. О. Холомеев, Є. О. Світличний, С. Ю. Саєнко // *Ядерна та радіаційна безпе-*

- ка. – 2025. – № 2 (106). – С. 3339. – doi.org/10.32918/nrs.2025.2(106).03.
30. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – Київ : Наукова думка, 1988. – 248 с.
 31. Критерии приемки радиоактивных отходов на захоронение в специально оборудованном приповерхностном хранилище твердых радиоактивных отходов (СОПХТРО). Первый этап эксплуатации СОПХТРО. Прием РАО от ЗПЖРО и ЗПТРО ГСП ЧАЭС для захоронения в два симметричных отсека СОПХТРО. – 2009.
 32. Evolution of bentonites in the presence of Ca^{2+} ions in a contact solution and sorption capacity of bentonites for ^{137}Cs and ^{90}Sr / B. Shabalin, K. Yaroshenko, O. Lavrynenko, N. Mitsiuk // *Мінералогічний журнал*. – 2024. – Вип. 46 (3). – С. 3–15. – doi.org/10.15407/mineraljournal.46.03.003.
 33. Шабалін Б. Г. Дослідження ізоляційних властивостей глин Черкаського родовища для створення підстиляючих екранів сховищ РАВ на майданчику «Вектор» / Б. Г. Шабалін, О. М. Лавриненко, К. К. Ярошенко // *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2021. – № 2 (20). – С. 71–81. – doi.org/10.20535/2617-9741.2.2021.235870.

B. H. Shabalin¹, K. K. Yaroshenko^{1, 2}, N. B. Mitsiuk¹

¹State Institution “The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, 34-a, Acad. Palladin Ave, Kyiv, 03142, Ukraine

^{1, 2}Institute of Geological Sciences of the National Academy of Sciences of Ukraine, 55-b, Olesia Honchara st., Kyiv, 01054, Ukraine

Cherkasy Bentonite Clays as an Engineered Barrier Component for Near-Surface Radioactive Waste Disposal Facilities

The article presents the results of the experimental studies of physico-chemical properties of bentonite clays to assess the possibility of their use as engineered barrier components in radioactive waste disposal facilities at the “Vector” Complex.

The object of the study are bentonite clays from the Cherkasy deposit of bentonite and palygorskite clays. Among the main physico-chemical characteristics that

determine the technical and functional properties of clay barrier materials are the granulometric, mineral and chemical composition; bulk density, colloidity, moisture capacity, specific surface area; stability when interacting with a technogenic system; filtration properties under compression load, and sorption properties. However, the main attention should be paid to the sorption and filtration properties.

In the sorption experiments, a high degree of strontium and caesium removal from model groundwater solutions of the “Vector” Complex is detected. The degree of ^{137}Cs sorption from weakly alkaline ($\text{pH} = 7.4$) and low-salt model solutions (with a Ca^{2+} concentration up to 16 mg/dm^3) is over 96–99 % for the natural bentonite. With an increase in the Ca^{2+} cation concentration from 160 to 900 mg/dm^3 and pH from 7.4 to 11.8, the degree of ^{137}Cs sorption decreases to 80–86 %. At the same time, under these conditions, the maximum distribution coefficient of ^{137}Cs is $4.8 \times 10^3 \text{ ml/g}$. The degree of ^{90}Sr sorption from weakly alkaline ($\text{pH} = 7.4$) and low-salt model solutions is 85 %. The maximum distribution coefficient is $0.7 \times 10^3 \text{ ml/g}$. With an increase of the bentonite-model solution interaction time, the redistribution of mobile (exchangeable) and immobile (non-exchangeable) forms of ^{137}Cs and ^{90}Sr radionuclides is observed. The proportion of the non-exchangeable form which does not participate in the migration processes increases.

The value of the filtration coefficient of the bentonite-sand mixture (mass ratio 1:4, density 1.92 g/cm^3) depends on the hydraulic gradient and is on average $2.2 \cdot 10^{-10} \text{ m/s}$ at the gradient over 10, while at the hydraulic gradients less than 10, the filtration coefficient decreases sharply and drops to zero at the gradient less than 1.

Keywords: bentonite, Cherkasy deposit, isolation properties, caesium, strontium.

References

1. ICRU Report 92 (2015). Major Releases of Radionuclides to the Environment. *Journal of the ICRU*, vol. 15, no. 1-2. doi.org/10.1093/jicru_ndy010.
2. Draft Law of Ukraine “On the National Targeted Environmental Program for Radioactive Waste Management” dated 23.12.2024 no. 12356, Kyiv, 2024. Available at: <https://itd.rada.gov.ua/billinfo/Bills/Card/55509> (in Ukr.)
3. NP 306.4.223-2020. *Requirements for the structure and content of the report on the safety analysis of surface and near-surface repositories for radioactive waste disposal*. Approved by the Order of the State Committee for Nucle-

- ar Regulation dated 02.12.2019, no. 520. 184 p. Available at: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0064-20#Text> (in Ukr.)
4. NP 306.4.149-2008. *Requirements on the site selection for the radioactive waste disposal facility*. Approved by the Order of the State Committee for Nuclear Regulation dated 08.12.2008, no. 1166/15857. Available at: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1166-08#Text> (in Ukr.)
 5. Pusch R., Zwahr H., Gerber R., Schomburg J. (2003). Interaction of cement and smectitic clay – theory and practice. *Applied Clay Science*, vol. 23, pp. 203–210. doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00104-2.
 6. Savage D., Benbow S., Watson C., Takase H., Ono K., Oda C., Honda A. (2010). Natural systems evidence for the alteration of clay under alkaline conditions: An example from Searles Lake, California. *Applied Clay Science*, vol. 47, pp. 72–81. doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.024.
 7. 14th Natural Analogue Working Group Workshop (NAWG14, Olkiluoto 9–11 June 2015). Abstract Book. Olkiluoto, Finland, 169 p.
 8. State Service of Geology and Subsoil of Ukraine (2018). *Special permit for mining*. Chystogalivka deposit no. 6278, dated 29.08.2018, 10 p. (in Ukr.)
 9. Coyle A., Grimwood P.D., Paul W.J. (1997). Waste acceptance policy and operational developments at the UK's Drigg LLW disposal site. *Proceedings of the International symposium on experience in the planning and operation of low level waste disposal facilities (Vienna, Austria, June, 17–21, 1996.)*, pp. 339–349. Available at: <https://inis.iaea.org/records/v7bjz-ebw50>.
 10. Sellin P., Leupin O. X. (2014). The use of clay as an engineered barrier in radioactive-waste management – A review. *Clays and Clay Minerals*, vol. 61 (6), pp. 477–498.
 11. Dohrmanna R., Kaufholda S., Lundqvist B. (2013). *The role of clays for safe storage of nuclear waste*. Handbook of Clay Science, vol. 5, chap. 5.4, pp. 677–710.
 12. Wilson M. J. (2013). *Rock-forming minerals: Sheet Silicates*. Clays Minerals, London: The Geological Society, 724 p.
 13. Mollins L. H., Stewart D. I., Cousens T. W. (1996). Predicting the properties of bentonite-sand mixtures. *Clay Minerals*, no. 31 (2), pp. 243–252. doi.org/10.1180/claymin.1996.031.2.10.
 14. Report on a research work “Assessment of the environmental impact of mining and processing of the main mineral – bentonite clays as non-metallic materials for metallurgy (forming and lumping of ore concentrates), and associated minerals – palygorskite and palygorskite-montmorillonite clays as materials for the production of drilling fluids (Cherkasy oblast, Lysianskyi region, village of Dashukivka)”. Cherkasy, 2019, 337 p. (in Ukr.)
 15. Bergaya F., Lagaly G. (2013). *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science 5A*. Elsevier, 813 p.
 16. *Mineral Resources of Ukraine. Bentonite clays*. Kyiv: State Scientific and Production Enterprise “State Information Geological Fund of Ukraine”, 2020, pp. 132–134. (in Ukr.)
 17. Shabalin B. G., Lavrynenko O. M., Kosorukov P. O., Bugera S. P. (2018). [The perspectives of the natural smectite clay application for the creation of a geological repository of radioactive waste in Ukraine]. *Mineralogical Journal (Ukraine)*, vol. 40, no. 4, pp. 65–78. doi.org/10.15407/mineraljournal.40.04.065 (in Ukr.)
 18. Sposito G., Skipper N. T., Sutton R., Park S-H., Soper A. K., Greathouse J. A. (1999). Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences, U.S.A.*, vol. 96 (7), pp. 3358–3364.
 19. Bleam W. F. (1990). The nature of cation-substitution sites in phyllosilicates. *Clay Clay Miner.*, vol. 38, no. 5, pp. 527–536. doi.org/10.1073/pnas.96.7.3358.
 20. Shabalin B., Yaroshenko K., Buhera S., Mitsiuk N. (2022). Mineralogical-geochemical properties of bentonite clays of the Cherkasy Deposit to increase the environmental safety of radwaste disposal at the Vektor storage complex. Systems, Decision and Control in Energy III. *Studies in Systems, Decision and Control*, vol. 399, pp. 203–220. doi.org/10.1007/978-3-030-87675-3_12.
 21. Zabulonov Y., Kadoshnikov V., Zadvernyuk H., Melnychenko T., Molochko V. (2021). Effect of the surface hydration of clay minerals on the adsorption of cesium and strontium from dilute solutions. *Adsorption*, vol. 27, pp. 41–48. doi.org/10.1007/s10450-020-00263-y.
 22. Andreeva O., Shunko V., Grechanovska O. (2016). [Comparative analysis of the mineral composition of bentonite from Cherkasy bentonitic area]. *Visnyk of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Geology*, vol. 73, no. 2, pp. 13–19. (in Ukr.)
 23. Petrushka I. M., Tarasovych O. D., Petrushka K. I. (2013). [Characteristics of the pore diameter distribution of natural and modified sorbents]. *Scientific bulletin of UNFU*, vol. 23, no. 7, pp. 102–106. (in Ukr.)
 24. Kukovsky Ye. G. (1967). *Osobennosti kristallicheskogo stroeniya i phisiko-khimicheskiye svoystva glinistykh mineralov* [Features of the crystalline structure and physicochemical properties of clay minerals]. Kyiv: Naukova Dumka, 104 p. (in Rus.)
 25. Neimark I. Ye. (1984). *Pory v tverdykh telakh I ikh znachenie v tekhnologicheskikh processakh* [Pores in solids and their importance in technological processes]. Moscow: Znanie, 64 p. (in Rus.)
 26. Pashley R. M., Israelachvili J. N. (1984). Molecular layering of water in thin films between mica surfaces and its rela-

- tion to hydration forces. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 101, no. 2, pp. 511–523.
27. Goldberg V. M., Skvortsov N. P. (1986). *Pronitsaemost i filtratsiya v glinakh* [Permeability and filtration in clays]. Moscow: Nedra, 160 p. Available at: <https://libarch.nmu.org.ua/handle/GenofondUA/69721?locale-attribute=es>. (in Rus.)
28. Shabalin B., Lavrynenko O., Mitsiuk N. (2023). [Disposal of short-lived low- and intermediate-level waste: analysis of foreign experience]. *Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*, Series «Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving», no. 1 (22), pp. 75–87. doi.org/10.20535/2617-9741.1.2023.276449 (in Ukr.)
29. Shabalin B., Kholomieiev H., Svitlychnyi Ye., Sayenko S. (2025). Cherkasy bentonite as a component of isolation barriers for radioactive waste repositories: filtration properties. *Nuclear and Radiation Safety*, vol. 2 (106), pp. 33–39. doi.org/10.32918/nrs.2025.2(106).03.
30. Tarasevych Yu. I., Ovcharenko F. D. (1988). *Stroenie i khimiya poverkhnosti sloistyx silikatov* [Structure and surface chemistry of layered silicates]. Kyiv: Naukova Dumka, 248 p. (in Rus.)
31. *Criteria for radioactive waste acceptance for disposal in a specially equipped near-surface solid radioactive waste disposal facility (SRWDF)*. First stage of SRWDF operation. Acceptance of the radioactive waste from LRW and SRW treatment plants of the SPE Chornobyl NPP for disposal in two modules of SRWDF, 2009. (in Rus.)
32. Shabalin B., Yaroshenko K., Lavrynenko O., Mitsiuk N. (2024). Evolution of bentonites in the presence of Ca^{2+} ions in a contact solution and sorption capacity of bentonites for ^{137}Cs and ^{90}Sr . *Mineralogical Journal* (Ukraine), vol. 46 (3), pp. 3–15. doi.org/10.15407/mineraljournal.46.03.003.
33. Shabalin B. H., Lavrynenko O. M., Yaroshenko K. K. (2021). Investigation of the insulating properties of the cherkasy deposit clays for the creation of underlying screens of radioactive waste at the “Vector” site. *Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*, Series “Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving”, vol. 20, no. 2, pp. 71–81. doi.org/10.20535/2617-9741.2.2021.235870. (in Ukr.)

Надійшла / Received 10.04.2025

Рекомендована до друку / Accepted 21.07.2025