

at pH level within 2.0 - 4.0. Under other conditions, all studied tissue samples as a material for capillary filter, such as cotton, linen, polyester and gabardine, did not provide the value of water chromaticity required for drinking water. Even worse results were obtained for water with initial chromaticity more than 80 degrees. Considering that the described method can provide the maximum efficiency only in a highly acidic medium, it is assumed that the surface charge of the capillary filter fibers and humic acid particles could be the critical factor in the reduction of water chromaticity. In a wide pH range, the surface of the humic particles is charged mainly negatively. The surface of cellulose fibers is also negatively charged in the pH range of 2.0 - 11.0. Therefore, the results of experiments can be explained from this point of view. There are no research data in these fields at all. One of the possible ways to improve the efficiency of water chromaticity reduction by the proposed method is to select fabrics with appropriate physicochemical surface properties. Also, capillary filtration process can be treated with special reagents for giving the fiber surface the required charge. Water treatment by series of several connected capillary filters can be a promising way. In general, given the simplicity of the filter design, low total cost of the water treatment process, and zero energy losses, the studied method is quite promising for industrial implementation and needs more detailed research.

Keywords: chromaticity, water clarification, filtration, materials with capillary properties, capillary filter.

References:

1. DSanPiN 2.2.4-171-10 "Hygiene requirements of drinking water for human consumption". Order of the Ministry of Health of Ukraine 12.05.2010, № 400.
2. Erina I.M., Ternovskaya O.I. (2011). "Considerations on the use of new reagents for river water treatment". Municipal Economy, vol. 99, pp. 293 - 299.
3. Radovenchyk V.M., Krysenko T.V. (2019). The use of coagulants in the processes of reducing the color of the water of the river Zdvizh". Innovative vectors of development of modern scientific research: XXI International scientific-practical Internet conference: abstracts, Kharkiv, Part 1, pp. 30 - 35.
4. Radovenchyk V.M., Krysenko T.V. (2019). "The use of flocculants in the processes of reducing the color of the water of the Zdvizh River". Proceedings of the IX All-Ukrainian scientific-practical Internet conference "Technogenic and ecological safety of Ukraine: state and prospects of development", Irpin, pp. 85 – 89.
5. Syrovatsky A.A., Babenko S.P., Hayduchok A.H., Rybachuk Y.M. (2015). "Ways to increase the efficiency of treatment of natural low-turbid colored waters by pressure flotation". Scientific Bulletin of Construction, vol. 2 (80), pp. 209-213.
6. Mitchenko T.E., Brighter E.M. (2011). "The main ways to increase the efficiency of removal of humic substances from water by ultrafiltration". Water and water treatment technologies, vol. 3 (5), pp. 16-27.
7. Radovenchyk, Y.V., Kotlyarova V.S. (2010). "Study of fluid flow in capillary materials". Eastern European Journal of Advanced Technologies, vol. 6, pp. 23-25.
8. Radovenchyk, V.M., Kostyrytsya, A.O., Radovenchyk, Y.V., Syrenko L.V. (2013). "A new method for water clarification using filtration", Eastern European Journal of Advanced Technologies, vol. 5, pp. 3-6.

УДК 621.0.39

ШАБАЛІН Б. Г., д.г.н., с.н.с., зав. відділом¹; ЛАВРИНЕНКО О. М., д.х.н., с.н.с., пров.н.с.^{1,2}, ЯРОШЕНКО К. К., к.т.н., н.с.²

¹ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України»

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ ІЗОЛЯЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЛИН ЧЕРКАСЬКОГО РОДОВИЩА ДЛЯ СТВОРЕННЯ ПІДСТИЛАЮЧИХ ЕКРАНІВ СХОВИЩ РАВ НА МАЙДАНЧИКУ «ВЕКТОР»

Бентонітові та палигорські глини найбільшого в Україні Черкаського родовища визнані найперспективнішим основним компонентом ізолюючих (підстилаючих) екранів сховищ РАВ на майданчику «Вектор». Розглянуто основні показники складу і властивостей природної бентонітової глини Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар) і його різновиду ПБА-20 – модифікованого содою лужноземельного

бентоніту, які можуть забезпечити ізоляцію РАВ, захоронених у сховищах. Показано, що бентонітові глини Черкаського родовища мають високі гідроізолюючі і бар'єрні властивості, а також значну сорбційну активність по відношенню до ізотопів ^{90}Sr і ^{137}Cs , що є одним із головних параметрів безпеки захоронення РАВ. Встановлено, що, порівняно із природним, лужноземельний бентоніт ефективніше сорбує ^{90}Sr і ^{137}Cs . Водночас, на обох різновидах бентоніту ^{90}Sr сорбується в більшій кількості у порівнянні із ^{137}Cs . При збільшенні тривалості контакту природної та модифікованої бентонітової глини із водним розчином відбувається перерозподіл рухомої (обмінної) і нерухомої (необмінної) форм радіонуклідів, при цьому відсоток останньої, яка не бере участь у процесах міграції, збільшується.

Ключові слова: бентоніт, Черкаське родовище, ізоляційні властивості, цезій, стронцій, сорбція

DOI: 10.20535/2617-9741.2.2021.235870

© Шабалін Б. Г., Лавриненко О. М., Ярошенко К. К. 2021.

Постановка проблеми. Завдяки унікальним фізико-механічним і хімічним властивостям (пластичність, здатність до набухання, висока сорбційна активність по відношенню до радіонуклідів) бентонітові глини широко застосовуються в різних країнах практично у всіх типах сховищ на об'єктах атомної енергетики, зокрема, з метою забезпечення ізоляції радіоактивних відходів (РАВ) під час їх захоронення [1]. Разом з тим, не зважаючи на широкомасштабне планування будівництва I і II черг поверхневих / приповерхневих сховищ для захоронення різних типів і категорій РАВ на комплексі «Вектор», в Україні дотепер існує хибна практика нехтування системним і глибоким обліком спеціальних властивостей вихідної бентонітової сировини та способів її обробки, що може призвести до недостатньо ефективного її використання при забезпеченні високої геоecологічної безпеки сховищ РАВ [2, 3]. Одним з найперспективніших родовищ бентонітових глин, що використовуються в якості основного компоненту підстилаючих екранів сховищ РАВ, може вважатися Черкаське родовище бентонітових і палигорськітових глин (Дашуківська ділянка, рис. 1а), яке є найбільшим в Україні (близько 80 % всіх балансових запасів бентонітів країни) і одним з найбільших у Європі [4]. Разом з тим, відсутність у оператора сховищ розроблених і затверджених в установленому порядку науково-обґрунтованих вимог щодо використання глин як бар'єрного матеріалу створює загрозу забезпеченню захоронення РАВ у сховищі на весь період його експлуатації і закриття (для низько активних відходів він складає близько 500 років).

Аналіз попередніх досліджень. Черкаське родовище високоякісних лужноземельних бентонітових глин складається із кількох ділянок (Дашуківська, Босівська, Ріпкинська). Основний видобуток ведеться на Дашуківській ділянці, площею близько 2,7 км², яка була детально розвідана вертикальними свердловинами в 1958-1960 рр. і нині розробляється відкритим способом ПАТ «Дашуківські бентоніти». Окрім природного бентоніту ПАТ «Дашуківські бентоніти» виготовляє содовий промислово-модифікований лужноземельний бентоніт ПБА-20. Гідрогеологічні умови Дашуківської ділянки сприятливі для проведення видобувних робіт відкритим способом; продуктивна товща знаходиться вище рівня підземних вод. Приток води в кар'єр здійснюється лише за рахунок атмосферних опадів. Глини цієї ділянки є продуктом вивітрювання переважно амфіболового матеріалу в неглибокому локальному водному басейні за високо лужних умов. Згідно з Державним балансом запасів корисних копалин України станом на 01.01.2017 року залишки запасів на родовищі складають: глина бентонітова (I і II шари) – 38 317,7 тис.т. Найбільший промисловий інтерес викликає продуктивний шар II із переважаючим вмістом смектитового (монтморилонітового) компоненту. Глибина підошви шару складає 42,4 м; середня потужність монтморилонітових (бентонітових) глин зелено-жовто-сірого кольору – 7,2-7,5 м. Домінуючими фракціями бентоніту Дашуківської ділянки (II шар) є крупнопелітові і тонкопелітові колоїдні частинки. Вміст низько дисперсних фракцій розміром 0,005-0,001 мм складає 78,3-83,1 % [5].

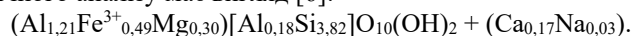
Метою статті є узагальнення даних хімічного і мінерального складу бентонітових і палигорськітових глин Черкаського родовища II горизонту Дашуківської ділянки, їх кристалохімічних, колоїдно-хімічних і сорбційних характеристик для оцінювання можливості їхнього подальшого використання в якості ізоляційних буферних матеріалів сховищ РАВ на території України.

Методика роботи. Дослідження проводили на зразках природної глини II шару Дашуківської ділянки Черкаського родовища та промислово-модифікованого лужноземельного бентоніту (ПБА-20). Концентрацію хімічних елементів у пробах бентонітових порід визначали методом рентгенфлуоресцентної спектроскопії

(РФС), а мінеральний склад – методами хімічного і рентгенофазового аналізів (РФА). Дослідження проводили на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000. Структуру зразків вивчали за допомогою методу інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії на спектрометрі VERTEX 70. Диференціально-термічні дослідження проводили з використанням аналізатора NETZSCH STA449F1. Для встановлення фізико-хімічних форм фіксації ^{90}Sr і ^{137}Cs було застосовано метод послідовного вилуговування, за якого в фільтраті визначали ступінь десорбції радіонуклідів шляхом вимірювання їх залишкової концентрації (активності).

Хімічний і мінеральний склад бентонітових порід, їх кристалохімічні та колоїдно-хімічні характеристики

Хімічний склад бентоніту Дашуківської ділянки (II шар) залежить від вмісту води та варіює в межах (мас. %): SiO_2 – 50-60; Al_2O_3 – 14-19,5; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ – 2,4-7 і більше; MgO – 1,7-2,6; CaO – 1,3-3,0; H_2O – 10-14. Крім того, до його складу входять K_2O , Na_2O з домішкою сірки (SO_3^{2-}) і вуглецю (переважно у формі CO_3^{2-}). Вміст важких і токсичних елементів не перевищує рівня кларкових значень для осадових порід. Високий вміст кремнію обумовлений присутністю в складі бентоніту домішки високодисперсного кварцу. Алюміній входить до складу монтморилоніту та, в меншій мірі, асоціюється з іншими глинистими мінералами (наприклад, каолінітом), слоюдою або польовими шпатами. Високий вміст Fe_2O_3 обумовлений наявністю гетиту. Хімічний склад бентоніту характеризується незначним вмістом оксидів мангану, кальцію, фосфору, вуглецю, титану та калію. Розрахована кристалохімічна формула природного Дашуківського бентоніту за усередненими даними хімічного аналізу має вигляд [6]:

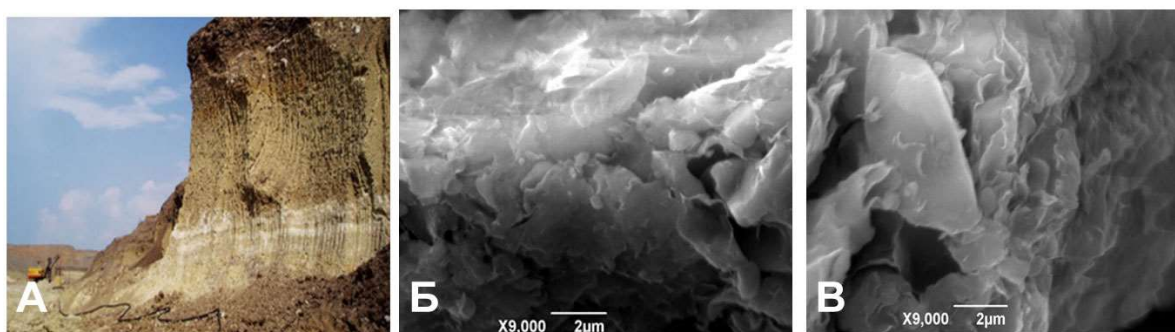


Згідно опублікованих даних [7], вміст головного породоутворювального глинистого мінералу монтморилоніту варіює від 60 до 90 мас. %; неглинистих мінералів – від 7 до 30 мас. %; кварцу та кальциту – від 3 до 25 мас. %. Вміст інших мінералів (каолініту, анатазу, польових шпатів) не перевищує 2-5 мас.%. Склад обмінних катіонів Дашуківської ділянки (II шар) за даними [6], складає (мг. екв. / 100 г): $41,3 \text{ Ca}^{2+}$; $32,6 \text{ Mg}^{2+}$; $2,6 \text{ Na}^+$; $1,2 \text{ K}^+$, тому бентонітові глини Черкаського родовища належать до лужноземельно-кальцієвих. За мінеральним складом глина II шару Дашуківської ділянки представлена головним чином Са-монтморилонітом (глибина від 7,4 м) і високодисперсним кварцом (верхня частина шару в діапазоні 3,0-5,8 м). Вміст карбонатів у бентоніті відносно низький і складає 3-5 мас. %.

Основою структури смектитових мінералів є елементарний триповерховий шар типу 2:1, що складається з двох тетраедричних сіток і розташованої між ними октаедричної сітки (структура TOT) [8]. Між сусідніми шарами монтморилоніту існує слабкий зв'язок О-О (сили Ван-дер-Ваальса), тому молекули води та інших полярних рідин можуть вільно проникати між шарами монтморилоніту і розсувати їх. Завдяки ізоморфним заміщенням в октаедричних сітках виникає шаровий заряд 0,4-0,6 ел. од., який нейтралізується за рахунок обмінних міжшарових катіонів (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , іноді Fe^{2+}), зазвичай, у гідратованій формі [9]. Останнє забезпечує лабільність структури і доступність зовнішніх і внутрішніх поверхні кристалітів для адсорбції. Зв'язок між пакетами слабкий і, при проникненні води, мінерал сильно набухає. В октаедричних позиціях монтморилонітів можуть проходити не тільки ізоморфні заміщення пар $\text{Al}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ або $\text{Al}^{3+}\text{-Mg}^{2+}$, а також, в різній кількості, інші: Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Також у монтморилонітах можливі ізоморфні заміщення Si^{4+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , іноді Fe^{3+} в тетраедричних позиціях. Загальна величина обмінного комплексу монтморилоніту складає $80 \times 10^{-3} \dots 150 \times 10^{-3}$ моль/100 г, тобто в 100 г сухої глини міститься $4,8 \times 10^{22} \div 9 \times 10^{22}$ обмінних катіонів.

На мікрофотографіях бентонітів виділяються щільні мікроагрегати різної конфігурації, часто з чіткими контурами (рис. 1б, в), а також окремі тонкодисперсні лускуваті частинки, інколи ізометричної форми, утворення яких пов'язане із лінійними напруженнями в кристалічній решітці мінералу [9]. Такі морфологічні форми є характерними для переважної більшості високодисперсних бентонітів [10]. За результатами просвітлювальної електронної мікроскопії (ПЕМ) середній розмір первинних частинок не перевищує 30 нм.

Згідно [9], до 80 % обмінних катіонів локалізовано в міжшаровому просторі монтморилоніту, а приблизно 20 % – на механічно обламаних краях (ребрах) його кристалів. Властивості перших не залежать від значення рН середовища, а других – залежать, внаслідок утворення гідроксильних груп (слабо кислих Si-OH і лужних Al-OH). Завдяки тому, що ґратка монтморилоніту досить рухома і міжшарова відстань може збільшуватись у 10-15 разів, сумарна пористість монтморилоніту складається із простору між окремими частинками і агрегатами (міжагрегатна пористість), і міжпакетного простору в середині агрегатів (внутрішня агрегатна пористість). На технологічні властивості та якість бентонітів суттєво впливає вміст неглинистих домішок. Зокрема, цеоліти і кристобаліт посилюють адсорбційну активність бентонітів, а кварц, сульфід феруму, польові шпати, кальцит, доломіт і деякі інші можуть знижувати якість сировини.



А – кар’єр видобування бентонітових і палигорськітових глин Черкаського родовища [4]; СЕМ-зображення Дашуківського бентоніту (II шар): Б – природний стан; В – лужноземельний бентоніт ПБА-20 [11].

Рис. 1 – Бентоніт Черкаського родовища

В Таблиці 1 наведено дані енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС) природного бентоніту Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар) і його модифікованої форми (ПБА-20). В складі обмінного комплексу бентонітів у міжпакетному просторі наявні Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} і, частково Fe^{2+} , а також, можливо, Al^{3+} . За енергією виходу із міжпакетного простору катіони розміщуються в ряд: $\text{Na} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Fe}$ [9]. Зменшення концентрації K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} і Fe^{2+} у бентоніті ПБА-20 при обробці содою природного бентоніту пов’язано із енергією виходу перелічених катіонів із міжпакетного простору. Відносне збільшення Ca^{2+} є, вірогідно, результатом додаткового утворення кальциту при обробці бентоніту содою.

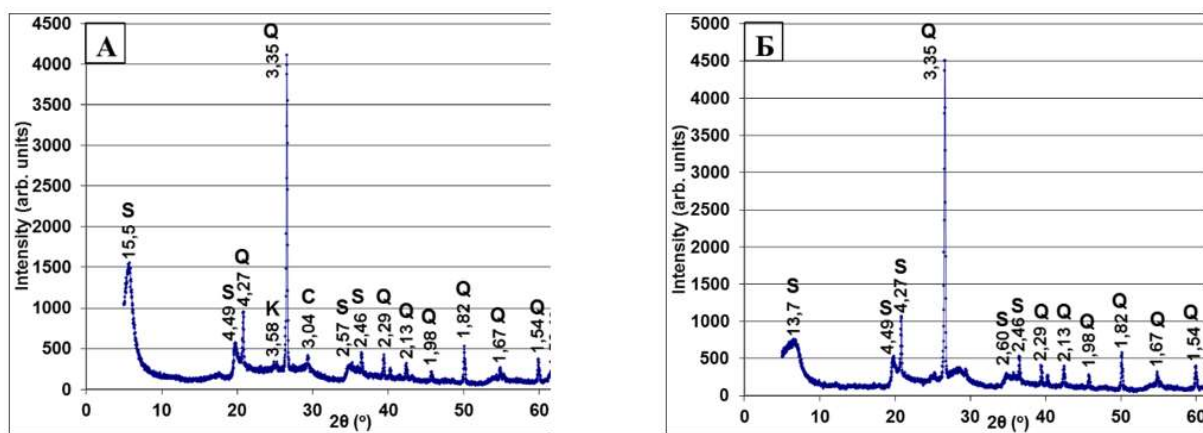
Таблиця 1 – Хімічний склад бентонітів за даними енергодисперсійної спектроскопії.

Зразок	Оксид (усереднений), мас. %								
	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	$\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO
Бентоніт природний	0,27	2,42	19,45	68,02	0,18	1,45	1,35	6,86	-
Бентоніт (ПБА-20)	8,89	1,61	16,51	66,17	-	2,27	-	4,21	0,33

Рентгеноструктурні дослідження

За даними РФА інтенсивні відбиття на дифрактограмах зразків природного бентоніту ($d < 0,005$ мм) із міжплощинною відстанню (МВ) $d_{001} 1,55$ нм свідчать про входження двох молекулярних шарів води в міжпакетний простір монтморилоніту, а серія базальних рефлексів, нм: 0,449; 0,255 і 0,170 характерна для шаруватих алюмосилікатів зі структурою типу 2:1 (рис. 2) [11]. Відбиття від площини (060), яке дорівнює 0,150 нм, вказує на належність глинистого мінералу до діоктаедричної серії. Вузькі та інтенсивні лінії з МВ, нм: 0,335; 0,228; 0,213; 0,198; 0,182; 0,167 і 0,154 характеризують кварц.

Перше дифракційне відбиття бентоніту ПБА-20 зміщується до 1,368 нм. На дифрактограмі зразка спостерігається серія базальних рефлексів монтморилоніту, нм: 0,449; 0,246 і 0,146. Згідно з усередненими даними РФА, головним породотвірним мінералом бентонітової породи Дашуківської ділянки (II шар) Черкаського родовища є монтморилоніт (# 00-012-0204, 00-003-0009), вміст якого наближається до 75 мас. %. Другорядний мінерал – кварц (# 01-089-8937), його вміст близько 20-25 мас. %. У зразках породи присутні кальцит (# 01-86-2340) – 3-5 мас. %, виявлено сліди каолініту (# 01-86-6538) – 3-5 мас. %.



А – природний бентоніт; Б – модифікований бентоніт (ПБА-20).
Умовні позначки: S – смектит, K – каолінит, Q – кварц, C – кальцит

Рис. 2 – Дифрактограми бентонітових глин Дашуківської ділянки (II шар) [11].

Інфрачервона спектроскопія

Інфрачервоні спектри бентонітів у діапазоні $4000-400\text{ см}^{-1}$ є типовими для діоктаедричних Al-смектитів [12]. Поглинання при 411 і 610 см^{-1} у спектрі природного бентоніту ($d < 0,005\text{ мм}$) відповідає коливанням зв'язків Si–O–Al (Fe) і заміщенню Si на Al і Fe у тетраедричній позиції монтморилоніту. Інтенсивна смуга поглинання з максимумом при 911 см^{-1} відповідає деформаційним коливанням зав'язків у тетраедрах SiO_4 тетраедричних шарів структури монтморилоніту і пов'язана з коливанням зав'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 см^{-1} – типове для деформаційних коливань молекул води і відповідає присутності двовалентних обмінних катіонів у кристалохімічній формулі монтморилоніту. Інтенсивне вузьке коливання при 3619 см^{-1} з максимумом при 3391 см^{-1} у широкому діапазоні $3300 - 3700\text{ см}^{-1}$, що відносяться до валентних коливань зв'язку O–H, є результатом накладання індивідуальних смуг поглинання, які відповідають коливанням Al–OH–Al і Al–OH–Mg, а також коливанням Mg–OH–Fe, Al–OH–Fe, Fe–OH–Fe, які характеризують ізоморфні заміщення в октаедрах монтморилоніту. Зразки природного бентоніту також містять кварц (смуги поглинання 691 , 778 і 796 см^{-1}).

ІЧ-спектр Na-форми бентоніту (ПБА-20) практично тотожний природному зразку. Спостерігається лише незначне зміщення смуг, що, вірогідно, пов'язане з відмінністю структури шару води в міжшаровому просторі зразків (природний бентоніт має подвійний водний шар, а Na-форма – одинарний).

Диференціально-термічний аналіз

На кривих ДТА бентонітової породи і ПБА-20 ($d < 0,005\text{ мм}$) спостерігаються три ендотермічні ефекти: в інтервалі температур від 80 до 950 °C із максимумами при $100-110$; $480-510$ і $690-720\text{ °C}$, які є характерними для глин монтморилонітового складу. Перший великий ендоефект обумовлений видаленням основної кількості адсорбційно-зв'язаної води. Вона локалізована переважно між силікатними шарами, а її кількість залежить від природи адсорбованих іонів і процедури попередньої обробки зразка. Криві зневоднення характеризуються S-подібною формою та не мають чіткого розділу між температурами закінчення видалення міжшарової води і початком дегідроксилації. За точку перелому можна прийняти $T = 300-320\text{ °C}$. На цій стадії із повітряно-сухих зразків монтморилоніту втрачається до $5-9\%$ від маси зразка. Видалення міжшарової води супроводжується зміною параметрів «а» і «b» кристалічної решітки та зменшенням розмірів комірки уздовж осі «с» до $0,94\text{ нм}$, що визначається розміром міжшарових іонів.

Два інших ендотермічних ефекти з максимумами при $480-510$ і $690-720\text{ °C}$ характеризують, відповідно, видалення конституційної води і руйнування кристалічної решітки глинистого мінералу. Вони визначають термічну стійкість мінералу і залежать від співвідношення Al, Fe і Mg в октаедричних шарах його кристалічної ґратки. Ізоморфне заміщення алюмінію на ферум сприяє зниженню температури максимуму цих ефектів, а заміна алюмінію на магній – її підвищенню. Для зразків ПБА-20 ці два максимуми проявляються

при вищій температурі, порівняно із природним зразком, що можна пояснити зниженим вмістом Mg і Fe в структурі мінералу. Близько 1,5-1,0 % води зберігається до температури 500-800 °С.

В цілому, втрата гідроксильної води проходить поступово і практично не залежить від розміру частинок. В цілому, зниження дисперсності частинок може бути результатом диспергування агрегатів, тобто має місце розділення лусочок вздовж базальних площин, а не поперечних розломів. Останній ендотермічний ефект виникає завдяки втраті гідроксильної води, зв'язаної з магнієм, локалізованим в октаедричній координації. Цей ендотермічний ефект переходить у слабкий екзотермічний максимум при 910-920 °С, що свідчить про формування нових фаз – муліту (у вигляді дрібних голчатих кристалів, розмір яких збільшується з підвищенням температури), та / 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 адсорбованої води (максимум при 107,8 °С і невеликий перегин при 176,5 °С) з подальшим відщепленням гідроксильних груп глинистого мінералу. Для зразка ПБА-20 ці два максимуми мають вищі значення, порівняно із природним бентонітом, що вказує на його більшу термічну стійкість. Загальна втрата маси зразків складає близько 17,8 і 10,31 % для бентонітової породи і ПБА-20, відповідно.

Специфіка сорбції бентонітовими глинами ^{90}Sr і ^{137}Cs із водних розчинів

Однією з головних характеристик бентонітових глин, важливої для забезпечення захоронення РАВ, є їх сорбційна активність по відношенню до радіонуклідів. Адсорбційна здатність монтморилоніту обумовлена специфікою його будови і неоднорідністю поверхні, зокрема, наявністю адсорбційних центрів різної природи – обмінних катіонів, атомів кисню і гідроксильних груп на базальних гранях глинистих частинок; координаційно-ненасичених іонів Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , а також обмінних катіонів і гідроксильних груп на бокових гранях і ребрах кристалів. Механізм адсорбції реалізується завдяки утворенню водневих зв'язків радіонуклідів із активними позитивно зарядженими комплексами частинок монтморилоніту, а селективність (вибірковість) та ефективність адсорбції бентонітів пов'язана з наявністю мікро-, мезо- і макропор.

Головним механізмом поглинання радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr бентонітовими глинами є іонний обмін у міжшаровому просторі, відсоток якого складає близько 80-85 % від загальної сорбції [13]. За результатами рентгеноструктурного аналізу [14], механізмом високо селективної сорбції ^{137}Cs є іонний обмін Cs^+ на одновалентні катіони, локалізовані на центрах сорбції міжшарового простору та області розширених країв FES (*Frayed Edge Sites*) з утворенням фіксованих форм. Доступ великих гідратованих катіонів типу Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} до FES стерично обмежений. Водночас для іонів Cs^+ показано значний внесок неселективних сорбційних центрів (15-20 %) на базальній поверхні RES (*Regular Exchange Sites*) за рахунок утворення зв'язків $\text{Cs}-\text{O}$ тетраедричної сітки монтморилоніту, які втрачають здатність до десорбції навіть за високої концентрації цезію в розчині [15]. Для іонів із високою енергією гідrataції (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+}) є характерною сорбція на RES з утворенням іонообмінних форм.

Бентоніт ПБА-20 має більшу іонообмінну ємність порівняно із природним бентонітом, яка прямо пропорційна здатності монтморилоніту до внутрішньо кристалічного набухання у водних розчинах. Поглинання ^{137}Cs і ^{90}Sr в діапазоні значень $\text{pH}=3-10$ практично залишається незмінним або збільшується на 2-3 % при підвищенні значення pH , що опосередковано вказує на іонообмінний механізм сорбції цих радіонуклідів у міжшаровому просторі.

Сорбція радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr залежить: від макроконцентрацій конкуруючих катіонів у водному розчині та іонної сили у всьому діапазоні значень pH . Встановлено ряд впливу конкуруючих катіонів на сорбцію Cs^+ і Sr^{2+} ґрунтово-поглинальним комплексом: $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$ [16].

Одним із методів оцінки сорбційних властивостей бентонітових глин відносно радіонуклідів є визначення фізико-хімічних форм їх фіксації, які надають важливу інформацію щодо зворотності їх поглинання і повинні враховуватись при оцінці безпеки сховища РАВ, оскільки нерозчинна форма залишається в незмінному вигляді і не бере участі у процесах міграції, в той час як збільшення ореолу забруднення геологічного середовища прямо пропорційне обмінній складовій [17]. Інтенсивність десорбції залежить від ступеня кристалічності, наявності порушень у впорядкованості шарів та інших дефектів в структурі монтморилоніту, які можуть призвести навіть до руйнування його кристалічної структури при насиченні адсорбатом [18].

Для зразків природної і модифікованої лужноземельної бентонітової глини кінетичні криві сорбції радіонуклідів мають складний характер. Час досягнення рівноваги і перерозподіл форм сорбції для ^{137}Cs і ^{90}Sr різняться. Для ^{90}Sr рівновага встановлюється через 5-6 діб, у той час як для ^{137}Cs значно швидше – приблизно за 2 доби. Ступінь сорбції (S) ^{90}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 ^{137}Cs складає близько 75-80 % від вихідної активності. Для природних зразків вона на 5-10 % нижча. Десорбція поглиненого Cs з 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 на катіони Na^+ за рахунок промислової обробки. При збільшенні часу взаємодії фаз, відбувається перерозподіл рухомих (обмінних) і нерухомих (необмінних) форм радіонуклідів, при цьому внесок останніх збільшується. При модифікації глини відбувається часткове заміщення катіонів Na^+ на катіони Ca^{2+} і Mg^{2+} в міжшаровому просторі природного бентоніту, що призводить до зменшення розмірів частинок та збільшення питомої поверхні, і, таким чином, сприяє зростанню сорбції радіонуклідів.

За узагальненими даними складу ґрунтових вод для Чорнобильської зони відчуження (ЧЗВ) загальна мінералізація солей (сухий залишок) складає $0,136 \text{ г/дм}^3$ [19]. Тому цілком виправдано очікування збільшення ступеня сорбції радіонуклідів на Дашуківських бентонітах у разі їх застосування під час створення I і II черг поверхневих / приповерхневих сховищ на комплексі «Вектор».

Для перевірки припущення щодо зміни сорбційних характеристик бентонітів за умов сховища РАВ нами було проведено дослідження ступеня сорбції ^{137}Cs із модельних розчинів ґрунтових вод ЧЗВ на природних і модифікованих (ПБА-20) бентонітових глинах Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар), відповідно до критерію приймання РАВ у сховища [19]. Методологічно, в модельний розчин, окрім стабільних ізотопу Cs, додавали мітку радіоактивних ізотопу ^{137}Cs . Активність радіонукліду ^{137}Cs становила $5,84 \times 10^4 \text{ Бк/дм}^3$ (відносна похибка 2-3 %). Загальна мінералізація розчину складала $0,200 \text{ г/дм}^3$. Співвідношення розчин / бентонітова глина дорівнювало 100:1. Досліджено залежність ступеня сорбції від вихідних значень рН розчину (6,5; 9,0; 11,0), виходячи з припущення щодо підвищення значень рН розчину під час розчинення цементно-бетонних бар'єрів сховищ низько-і середньоактивних відходів. Рівновага у системі розчин-сорбент встановлюється практично за 12-14 год. Ступінь сорбції модифікованого бентоніту ПБА-20 складає 91-93 %, для природного бентоніту – на 7-10 % менше. Збільшення рН розчину призводить до незначного підвищення ступеня сорбції (Таблиця 2).

Таблиця 2 – Результати сорбції / десорбції радіонукліду ^{137}Cs природним і лужно-модифікованим Черкаським бентонітом із модельної ґрунтової води ЧЗВ в залежності від значення рН

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

* десорбція дистильованою водою

** десорбція ацетатно-амонійним буфером

Збільшення концентрації іонів Ca^{2+} у модельному розчині з 16 до 160 мг/дм^3 суттєво не впливає на ступінь сорбції ^{137}Cs як природним, так і Na-модифікованим бентонітом. Переваги використання природних бентонітів Черкаського родовища для спорудження бар'єрів сховищ пов'язані, перш за все, із стабільністю їх властивостей з плином часу та можливістю прогнозування потенційної зміни фільтраційних і міграційних властивостей в умовах експлуатації бар'єру [20]. На основі результатів термодинамічного моделювання [18]

було проведено оцінку впливу властивостей глинистих бентонітових порід на довговічність бар'єрів сховищ РАВ і встановлено, що, принаймні, впродовж 500 років експлуатації бар'єрів, які складаються із бентонітових або пісчано-бентонітових глин, мінеральний склад і властивості глинистих порід суттєво не зміняться. Відбуватиметься лише новоутворення мінералів групи монтморилоніту, що буде сприяти підвищенню сорбційних властивостей бар'єру за умов експлуатації поверхневих / приповерхневих сховищ РАВ.

Таким чином, експериментальні дослідження сорбційних властивостей бентонітових глин Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар) довели, що їх використання в якості основного компоненту підстилаючих екранів сховищ РАВ дозволить суттєво зменшити або виключити міграцію найбільш дозоутворюючих радіонуклідів ^{90}Sr і ^{137}Cs в зону аерації навіть при можливому потраплянні атмосферних опадів у сховище. Довгоіснуючі радіонукліди чорнобильського походження (плутоній, америцій, європій) також будуть надійно зв'язані підстилаючим екраном, оскільки мають подібні до цезію міграційні властивості.

Висновок. Проведені дослідження і аналіз отриманих результатів показали, що бентонітові і палигорськітові глини Черкаського родовища (Дашуківська ділянка, II шар) мають високі гідроізолюючі і бар'єрні властивості та значну селективність і сорбційну здатність по відношенню до ^{90}Sr і ^{137}Cs . Лужноземельний бентоніт (модифікований содою) ефективніше, у порівнянні із природним, сорбує ^{90}Sr і ^{137}Cs , при цьому на обох різновидах глин ^{90}Sr сорбується в більшій кількості, ніж ^{137}Cs , що вказує на переважаючий вплив заряду на ефективність зв'язування, а не розміру катіону. На обох різновидах глин при збільшенні часу їх взаємодії з водним розчином, відбувається перерозподіл рухомої (обмінна) і нерухомої (необмінна) форм радіонуклідів і частка останньої, яка не бере участі у процесах міграції, збільшується. Проведений комплексний аналіз бентонітових глин Черкаського родовища з урахуванням великих промислових запасів і можливості поліпшення їх техніко-економічних показників, дозволяє рекомендувати бентонітові глини Черкаського родовища як додатковий протиміграційний інженерний бар'єр при створенні I і II черг поверхневих / приповерхневих сховищ для захоронення РАВ на комплексі виробництв «Вектор».

Перспективи подальших досліджень. Для точних прогнозів виносу радіонуклідів з поверхневих / приповерхневих сховищ для захоронення РАВ необхідні лабораторні дослідження сорбційно-десорбційних характеристик бентонітової глини Черкаського родовища по відношенню до інших продуктів поділу і актинідів ядерного палива - потенційних забруднювачів підземних вод.

Список використаної літератури

1. Sellin P., Leupin O. X. The Use of Clay as an Engineered Barrier in Radioactive-Waste Management — A Review / P. Sellin, O. X. Leupin // *Clays and Clay Minerals*, 2014. V. 61(6). P. 477–498.
2. Шабалін Б. Г. Перспективи застосування бентонітової сировини і матеріалів на її основі в атомній енергетиці України для підвищення екологічної безпеки під час поводження з радіоактивними відходами / Б. Г. Шабалін // *Екологічна безпека та технології захисту довкілля*, 2019. №1. С. 60-69.
3. Ольховик Ю.О. Щодо застосування глинистих порід для забезпечення ізоляції радіоактивних відходів на комплексі «ВЕКТОР» / Ю.О. Ольховик, Б. Г. Шабалін // *Екологічна безпека та технології захисту довкілля*, 2019. № 1. С. 45–51.
4. 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 палигорськіт – монтморилонітових глин як сировини для виробництва бурових розчинів (Черкаська обл., Лисянський район, с. Дашуківка, північна околиця). – Черкаси, 2019. 337 с.
5. Свойства бентонитов как материалов для создания сорбционных барьеров / М. Л. Кулешова, Н. Н. Данченко, В. И. Сергеев, Т. Г. Шимко // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология*, 2014. № 5. С. 87–95.
6. Перспективи використання природних смектитових глин України для створення геологічного сховища радіоактивних відходів / Б. Г. Шабалін, О. М. Лавриненко, П. О. Косоруков, С. П. Бугера // *Мінерал. Журнал*, 2018. Т. 40, № 4. С. 65–78.
7. Черкаское месторождение бентонитовых и палигорскитовых глин / Ф. Д. Овчаренко, Н. Г. Кириченко, А. Б. Островская, М. Г. Довгий – Киев: Наук. Думка, 1996. 124 с.

8. *Wilson M. J.* Rock-forming minerals, Vol. 3C, Sheet silicates: clay minerals. / Wilson M. J. – The Geological Society, London, 2013. 736 p.
9. *Грим Р.* Минералогия и практическое использование глин. / Р. Грим – Москва: Мир, 1967. 512 с.
10. *Дриц В. А.* Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. / Дриц В. А., Коссовская А.Г. – Москва: Наука, 1990. 214 с.
11. *Ярошенко К. К.* Кінетика сорбції ^{90}Sr і ^{137}Cs бентонітовими глинами Черкаського і Горбівського родовищ з модельних розчинів рідких радіоактивних відходів / К. К. Ярошенко, Б. Г. Шабалін, І. Л. Колябіна, Г. М. Бондаренко // 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.
12. *Тарасевич Ю. И.* Определение ИК спектров глинистых минералов и адсорбированных на них веществ / Ю. И. Тарасевич // Укр. Хим. Журн, 1968. Т. 34, №5. С. 439–446.
13. *Гончарук В.* Роль хімічних форм радіонуклідів у прогнозуванні їхньої поведінки в довкіллі / В. Гончарук, Г. Пшинко // Вісн. НАН України, 2011. № 10. С.3-17.
14. *Осипов В. И.* Глины и их структурные свойства. Состав, строение и формирование свойств / В. И. Осипов, В. Н. Соколов. М.: ГЕОС, 2013. 576 с.
15. Особенности сорбции цезия в бентонитовых барьерных системах при захоронении твердых радиоактивных отходов. / В. В. Крупская, С. В. Закусин, Е. А. Тюпина, М. С. Чернов // Горный журнал, 2016. № 2. С. 81–87.
16. Роль химии в реабилитации сельскохозяйственных угодий, подвергшихся радиоактивному загрязнению / Н. И. Санжарова, А. А. Сысоева, Н. Н. Исамов, Р. М. Алексахин, В. К. Кузнецов, Т. Л. Жигаева // Российский химический журнал, 2005. Т. 49. № 3. –С. 26-34.
17. О формах нахождения радионуклидов в почвах, загрязненных в результате аварии на Чернобыльской АЭС. / Ю. П. Давыдов, Н. И. Вороник, Н. Н. Шатило, Д. Ю. Давыдов // Радиохимия, 2002. Т. 44, № 3. С. 285-288.
18. *Сабодина М. Н.* Закономерности поведения радионуклидов при создании техногенногеохимического барьера на основе глин. Специальность 02.00.14. – Радиохимия. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва, 2008. 27 с.
19. *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 г.
20. *Савченко В. А.* Разработка и применение технических грунтов для приповерхностного хранилища радиоактивных отходов / В. А. Савченко // Атомная техника за рубежом, 2004. № 7. С. 3–14.

Надійшла до редакції 02.03.2021

Shabalin B. G., Lavrynenko O. M., Yaroshenko K. K.

INVESTIGATION OF THE INSULATING PROPERTIES OF THE CHERKASY DEPOSIT CLAYS FOR THE CREATION OF UNDERLYING SCREENS OF RADIOACTIVE WASTE AT THE ‘VECTOR’ SITE

The lack of scientifically substantiated requirements, comprehensively developed and approved in a prescribed manner, for the usage of clays as a barrier material poses risks for the safe disposal of radioactive waste in facilities at the ‘Vector’ site for the period of their operation and closure. The bentonite clay from Ukraine’s largest Cherkasy deposit of bentonite and palygorskite clays is considered the most durable as the main component of the insulating (underlying) screens of radioactive waste disposal facilities. The main properties and compositional features of the Cherkasy natural bentonite clay (Dashukovskaya site, layer II) and its variety such as alkaline earth bentonite (activated soda bentonite), which provide isolation of radioactive waste in disposal, are considered. It is shown that the Cherkasy field has good waterproofing and barrier properties, including a high sorption capacity with respect to ^{90}Sr and ^{137}Cs , which is one of the main characteristics that ensure the safe disposal of radioactive waste. The alkaline earth bentonite absorbs ^{90}Sr and ^{137}Cs more efficiently than natural bentonite does. However, ^{90}Sr is sorbed in larger quantities than ^{137}Cs on both types of bentonite. With increasing time of interaction with an aqueous solution, both

types demonstrate a redistribution of the mobile (exchangeable) and immobile (non-replaceable) forms of radionuclides. The contribution of the stationary form that does not participate in migration processes also increases. A comprehensive analysis of the bentonite clays of the Cherkasy deposit was carried out, taking into account the significance of recoverable reserves and the potential for improving the technical and economic parameters of clays. Thus, the Cherkasy bentonite clays can be recommended as an additional anti-migration engineering barrier for ground/near-surface facilities for the disposal of radioactive waste. When choosing the type of bentonite clay for use as a barrier in a radioactive waste disposal facility, one could take into account the data published in the article, but the question of applying the bentonite clays of the Cherkasy deposit to ensure the safe disposal of radioactive waste remains to be further studied.

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

References

1. Sellin, P., Leupin, O. X. (2014) "The Use of Clay as an Engineered Barrier in Radioactive-Waste Management — A Review", *Clays and Clay Minerals*, no. 61(6), pp. 477–498.
2. Shabalin, B. G. (2019). [Prospects for the use of bentonite raw materials and materials based on it in the nuclear energy of Ukraine to improve environmental safety in radioactive waste management]. *Ekolohichna bezpeka ta tekhnolohii zakhystu dovkillia* [Ecological safety and environment-protecting technologies], no.1, pp. 60–69. (in Ukrainian)
3. Olkhovyk, Yu. O., Shabalin, B. H. (2019) [Regarding the use of clay rocks to ensure the isolation of radioactive waste at the "VECTOR" complex]. *Ekolohichna bezpeka ta tekhnolohii zakhystu dovkillia* [Environmental safety and environmental technologies], no.1, pp.45–51. (in Ukrainian)
4. (2019). *Zvit z otsinky vplyvu na dovkillia z vydobuvannya ta pererobky osnovnoi korysnoi kopalyny – bentonitovykh hlyn yak nerudnoi syrovyny dlia metalurhii (formuvannya ta hrudkuvannya rudnykh konsentrativ), v yakosti sputnykh korysnykh kopalyn - palyhorskitovykh i palyhorskit – montmorillonitovykh hlyn yak syrovyny dlia vyrobnytstva burovykh rozchyniv (Cherkaska obl., Lysianskyi raion, s. Dashukivka, pivnichna okolytsia)* [Environmental Impact Assessment Report on Mining and Processing of the Main Mineral - Bentonite Clays as Non-Metallic Raw Materials for Metallurgy (Formation and Lumping of Ore Concentrates), as Related Minerals - Paligorskite and Paligorskite - Montmorillonite Clays as Raw Materials for Production, Lysianskyi district, Dashukivka village, northern part)], Cherkasy, 337 p. (in Ukrainian)
5. Kuleshova, M. L., Danchenko, N. N., Sergeev, V. I., Shimko, T. G. (2014), "Properties of bentonites as materials for creating sorption barriers", *Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 4. Geologija* [Journ. of Moskov university Series 4. Geology], no. 5, pp. 87–95. (in Russian)
6. Shabalin, B. G., Lavrynenko, O. M., Kosorukov, P. O., Buhara, S. P. (2018). [Prospects for the use of natural smectite clays in Ukraine to create a geological repository of radioactive waste], *Mineral. zhurnal* [Mineral. Journal], no. 40(4), pp. 65–78. (in Ukrainian)
7. Ovcharenko, F. D., Kirichenko, N. G., Ostrovskaia, A. B., Dovgij, M. G. (1996). *Cherkasskoe mestorozhdenie bentonitovykh i palygorskitovykh glin* [Cherkasskoe deposit of bentonite and palygorskite clays], Kyiv: Nauk. Dumka, 124 p. (in Russian)
8. Wilson, M. J. (2013). *Rock-forming minerals, Vol. 3C, Sheet silicates: clay minerals*, The Geological Society, London, 736 p.
9. Grim, P. (1957). *Mineralogija i prakticheskoe ispol'zovanie glin* [Mineralogy and practical use of clays]. Moskov: Mir, 512 p. (in Russian)
10. Dric, V. A., Kossovskaja, A. G. (1990). *Glinistyje mineraly: smektity, smeshanoslojnye obrazovanija* [Clay minerals: smectites, mixed-layer formations], Moskov: Nauka, 214 p. (in Russian)
11. Yaroshenko, K. K., Shabalin, B. G., Koliabina, I. L., Bondarenko, H. M. (2019). "Kinetyka sorbtzii ^{90}Sr i ^{137}Cs bentonitovyh hlynamy Cherkaskoho i Horbivskoho rodovyshch z modelnykh rozchyniv ridkykh radioaktyvnykh vidkhodiv" [Kinetics of sorption of ^{90}Sr and ^{137}Cs by bentonite clays of Cherkaske and Horbivske deposits from model solutions of liquid radioactive waste], Collection of scientific articles of the XV International

- scientific-practical conference "Environmental safety: problems and solutions" (Kharkiv, 9-13 September 2019). Kharkiv, UKRNDIEP, pp.309-314. (in Ukrainian)
12. Tarasevich, Yu. I. (1968) "Opredelenie IK spektrov glinistyykh mineralov i adsorbirovannykh na nih veschestv", *Ukr. Him. Zhurn*, no 34(5), pp. 439–446. (in Russian)
 13. Honcharuk, V., Pshynko, H. (2011). [The role of chemical forms of radionuclides in predicting their behavior in the environment], *Visn. NAN Ukrainy* [Herald of National Academy of Sciences of Ukraine], no 10, pp. 3–17. (in Ukrainian)
 14. Osipov, V. I., Sokolov, V. N. (2013) "Gliny i ih strukturnyye svoystva. Sostav, stroenie i formirovanie". (in Russian) Moskov: GEOS, 576 p. (in Russian)
 15. Krupskaja, V. V., Zakusin, S. V., Tjupina, E. A., Chernov, M. S. (2016). [Peculiarities of cesium sorption in bentonite barrier systems during disposal of solid radioactive waste]. *Gornyy zhurnal* [Mining journal], no. 2, pp. 81–87. (in Russian)
 16. Sanzharova, N. I., Sysoeva, A. A., Isamov, N. N., Aleksahin, R. M., Kuznecov, V. K., Zhigaeva, T. L. (2005). [The role of chemistry in the rehabilitation of agricultural land exposed to radioactive contamination], *Rossiyskij himicheskij zhurnal* [Russian chemical journal], no 49(3), pp. 26–34. (in Russian)
 17. Davydov, Ju. P., Voronik, N. I., Shatilo, N. N., Davydov, D. Ju. (2002). [On the forms of finding radionuclides in soils contaminated as a result of the accident at the Chernobyl NPP], *Radiohimija* [Radiochemistry], no 44(3), pp. 285–288. (in Russian)
 18. Sabodina, M. N. (2008). "Zakonomernosti povedenija radionuklidov pri sozdanii tehnogennogehimicheskogo bar'era na osnove glin" [Regularities of the behavior of radionuclides when creating a technogenic and geochemical clay-based barrier]. (PhD Thesis), Moskov, 27 p. (in Russian)
 19. Kriterii priemki radioaktivnykh othodov na zahoronenie v spetsialno oborudovannom pripoverhnostnom hranilishe tverdyykh radioaktivnykh othodov (SOPHTRO). Pervyy etap ekspluatatsii SOPHTRO. Priem RAO ot ZPZhRO i ZPTRO GSP ChAES dlya zahoroneniya v dva simmetrichnykh otseka SOPHTRO, 2009. (in Russian)
 20. Savchenko, V. A. (2004) "Razrabotka i primenenie tehniceskikh gruntov dlya pripoverhnostnogo hranilisha radioaktivnykh othodov", *Atomnaya tehnika za rubezhom*, no 7, pp. 3–14. (in Russian)
-