СПИСАНИЕ НА БЪЛГАРСКОТО ГЕОЛОГИЧЕСКО ДРУЖЕСТВО,
год. 85, кн. 3, 2024, с. 241–244

REVIEW OF THE BULGARIAN GEOLOGICAL SOCIETY,
vol. 85, part 3, 2024, p. 241–244

Physicochemical properties of marls from the Sumer Formation

Madlena Tsvetkova[1], Olga Veleva[1], Adriana Gigova[2]

[1] Geological Institute of Bulgarian Academy of Sciences, Acad. Georgi Bonchev Str., bl. 24, 1113 Sofia;
E-mails: mgeorgieva@geology.bas.bg; niaveli@geology.bas.bg
[2] Institute of Electrochemistry and Energy Systems of Bulgarian Academy of Sciences, Acad. Georgi Bonchev Str., bl. 10, 1113 Sofia, E-mail: a.gigova@iees.bas.bg

Физикохимични свойства на мергели от Сумерската свита

Мадлена Цветкова[1], Олга Велева[1], Адриана Гигова[2]

Abstract. This study examines the physicochemical properties of marls from the Sumer Formation near the village of Sumer, focusing on their suitability for high-level radioactive waste storage. The findings show high cation exchange capacity (CEC), neutral pH, and significant specific surface area and porosity, all of which enhance stability and sorption capacity. These properties suggest that the marls can be an effective geological barrier, limiting radioactive isotope migration and reducing groundwater contamination risks.

Keywords: physicochemical characteristics, Sumer Formation, radioactive waste disposal.

Въведение

Проучванията за дълбочинно погребване на радиоактивни отпадъци в България имат дългогодишна история. Водеща роля в тях има Геологическият институт при БАН с изследвания, започнали още през 1980 г. от Ек. Бончев, М. Минков, Ал. Горанов и др.

През 90-те години БАН изготвя Концепция за национално хранилище за радиоактивни отпадъци в България, която е фокусирана върху избора на подходящи терени и перспективни площадки. След проведен анализ основното внимание е насочено към мергелните терени в Северна България, които се разглеждат като перспективни за избор на площадка за изграждане на геоложко хранилище за високорадиоактивни отпадъци (ВАО). Основни резултати от проучванията са публикувани от Evstatiev & Kozhoukharov (1995), Kozhoukharov et al. (1996), Milanov et al. (1996) и др. Като една от перспективните за изграждане на хранилище е посочена Сумерската свита (Северозападна България), с две отделени потенциални площадки – едната при село Върбица и другата при село Сумер. През последните десетилетия, във връзка със строителство в България на повърхностно хранилище за ниско- и средноактивни отпадъци, са извършени проучвания на потенциални площадки, сред който и тази при с. Върбица (Karastanev et al., 2011[1]). С изследвания на Сумерската свита на дълбочини от 200 m и 400 m в района на селата Пещене и Върбица (Tsvetkova, 2021) се установява, че със-

[1] Карастанев, Д., Д. Евстатиев, К Стойкова, Р. Наков, А. Бендерев, А. Радулов, Д. Солаков, К. Тодоров, Е. Василев, П. Иванов. 2011ф. *Проучване на възможностите за изграждане на дълбоко геоложко хранилище. Задача 4 – Анализ и райониране на територията на България, определяне на потенциални вместващи геоложки блокове за дълбочинно погребване на РАО*. Отчет по проект № 208041. Геофонд на ГИ–БАН.

© Българско геологическо дружество и Българска академия на науките, 2024

https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2024.85.3.241

тавът и характеристиките ѝ се различават незначително от повърхността в дълбочина. Съставен е модел за прогнозиране на миграцията на радионуклиди (Cs^{137}, Sr^{90}, Am^{241} и Pu^{239}) от предполагаемо хранилище за ВАО, които доказват изолационните качества на мергелите (Antonov et al., 2020).

При избора на подходяща площ за геоложко хранилище е възможно да се оценят и сравнят няколко потенциални места, за да бъде избрано това с най-добри характеристики. Изграждане на подземна изследователска лаборатория в избраната площ би улеснило процесите по приемане и одобрение от местното население на едно бъдещо хранилище за ВАО.

Изследванията са насочени към Сумерската свита в района на село Сумер, където попада и типовият разрез, въведен от Nikolov et al. (1972). Тя е представена предимно от мергели, в различна степен варовити, с прослойки от микрозърнести варовици, дребно- до среднозърнести пясъчници и алевролити. Изследвани са минералният състав и карбонатното съдържание на взети проби при пътния възел Монтана-Враца и южно от с. Сумер, в поречието на река Шугавица (Tsvetkova, 2023). В настоящата публикация се представят данни за елементния и зърнометричния състав, някои физични и физикохимични свойства (пластичност и консистенция, специфична плътност, сорбционен капацитет, специфична повърхност и др.) на проби при с. Сумер.

Тези резултати предоставят по-пълна картина за свойствата на мергелите на Сумерската свита и тяхната пригодност за дългосрочно съхранение на радиоактивни отпадъци.

Материали и методика

Изследваните материали са от разкрития на Сумерската свита при пътния възел Монтана–Враца (фиг. 1a) и по поречието на р. Шугавица, южно от с. Сумер (фиг. 1a,b). Определени са някои физикохимични и физични свойства на материали от двете разкрития.

Катионният обменен капацитет (CEC) е определен по метода на Ганев-Арсова (Ganev, Arsova, 1980), като пробите са изсушени на въздух и пресети през сито с отвори от 2 mm, след което са обработени с амониев ацетатен буфер при pH 7. При тези условия амониевите йони (NH_4^+) заместват катионите на алкалните (K^+, Na^+) и алкалноземните (Ca^{2+}, Mg^{2+}) йони.

Чрез физисорбция на азотен газ по метода BET (Brunauer et al., 1938) са измерени изотермите на адсорбция, от които са определени специфичната повърхност (Sg), общият обем на мезопорите и средният радиус на порите (Thommes et al., 2015). Пробите са подготвени чрез дегазиране при 150 °C във вакуум, след което обемът на адсорбирания газ се измерва като функция на налягането при –197 °C.

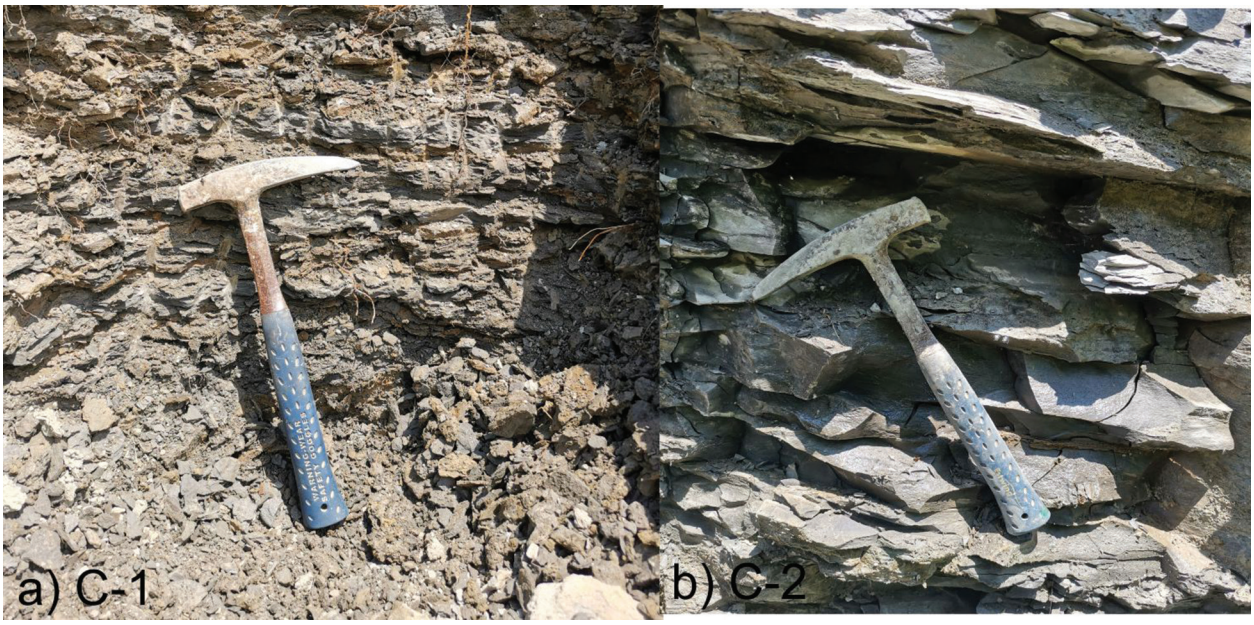
Определени са макроелементи на водни извлеци, приготвени при пет съотношения на твърдата към течната фаза 1:10 за 168 часа при 400 оборотно разклащане. Течната фаза е дейонизирана вода, от която предварително е отстранен разтворения въглероден диоксид чрез 10-минутно кипене. Суспензията е центрофугирана и в отдекантирания бистър филтрат са определени pH според БДС ISO-10390, както и електропроводимостта (EC) по БДС EN-27888. Съдържанието на макроелементите на алуминий, калций, желязо, калий, магнезий, натрий е определено по БДС EN ISO-11885, с помощта на оптично емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES).

Зърнометричният състав е определен по БДС EN ISO 17892-4. Физичните показатели за специфична плътност са изчислени по БДС EN ISO 17892-3, а границите на пластичност и консистенция – по БДС EN ISO 17892-12. Класификацията на анализираните проби е направена съгласно процедурите по БДС EN ISO 14688-2.

Резултати и дискусия

Йонообменният капацитет (CEC) е изследван на проби от разкритие при пътния възел Монтана-Враца (C-1). Стойността на показателя е 17,4 meq/100g при неутрално pH (7,3), което е добър показател за способността на почвата да задържа и обменя катиони, включително радиоактивни изотопи (табл. 1). Основните катиони в пробите са Ca^{2+} – 16,2 meq/100 g и Mg^{2+} – 1,2 meq/100 g, което показва висока наситеност с бази и допринася за стабилността на почвата, намалявайки риска от киселинни реакции. Това е важно за дългосрочното съхранение на радиоактивни материали, тъй като неутралното pH ограничава разтварянето и движението на тези елементи, а наличието на Ca и Mg допълнително поддържа неутралната му стойност.

Специфичната повърхност (Sg) е ключова за адсорбционните процеси. Тя зависи от минералният състав, йонообменния капацитет и не на последно място от структурата, размерите и разпределението на порите в изследваните материали. Показателят е ключов за адсорбционните процеси, като зависи от минералния състав, йонообменния капацитет, както и от структурата, размерите и разпределението на порите в изследваните материали. Анализът на проба C-1 има по-висока специфична повърхност (12,51 m²/g) в



Фиг. 1. Разкрития на Сумерската свита в района на с. Сумер: *a*) С-1 пътен възел Монтана–Враца; *b*) С-2 по поречието на р. Шугавица

Таблица 1. Елементен анализ на воден извлек и физикохимичен анализ на проби от района на с. Сумер (С-1 и С-2).

Проба	pH	EC	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	CEC
		µS/cm	%	%	%	%	%	mg/kg	meq/100g
С-1	7,3	897	5,52	3,35	3,62	1,18	0,75	830	17,4
С-2	7,3	856	5,18	3,43	3,52	1,11	0,74	742	–

сравнение с С-2 (8,30 m²/g). И двете проби са характерни за макропорести адсорбенти (Thommes et al., 2015). Повишената Sg при проба С-1 предполага по-добър адсорбционен капацитет и потенциално по-голяма стабилност за задържане на радиоактивни изотопи. Високата специфична повърхност увеличава контактната площ, което е от съществено значение за адсорбцията и взаимодействието на катиони с повърхностните частици. Обемът на порите е 0,021 cm^3/g за С-1 и 0,017 cm^3/g за С-2, а средният размер е 3,4 nm за С-1 и 4,1 nm за С-2. По-големите пори, както при С-2, улесняват движението на флуиди и филтрацията, но ограничават адсорбционния капацитет, което е от значение при оценка на ефективността на материалите за дългосрочно съхранение на ВАО.

Анализът на водния извлек на пробите показва по-високо съдържание на елементите Al, Fe и Ca в течната фаза (табл. 1). Разликата между високото съдържание на Ca и Mg от физикохимичния анализ и ниското им съдържание във водния извлек показва, че голяма част от тези катиони са здраво задържани в пробите и не преминават лесно в течната фаза. Спрямо задържащата способност на изследвания материал, това е положително за радиоактивни елементи, тъй като показва потенциал за задържане на катиони. Високата електропроводимост (EC) показва наличие на разтворени соли, какъвто е и настоящия случай, където стойността му е над 800 µS/cm, което може да конкурира радиоактивните йони за сорбция върху глините (табл. 1). Присъствието на натрий в значителни количества (над 740 mg/kg), допълва общия йонен баланс и подпомага стабилността на структурата на почвата.

Зърнометричните фракции на проби от С-1 са определени на: >2 mm е 1%, тази от 2 до 0,063 mm е 3%, 0,063–0,002 е 78% и <0,002 mm е 18% (БДС EN ISO 17892-4). За същите проби са определени физични показатели за: специфична

плътност – 2,63g/cm^3 по БДС EN ISO 17892-3; показателят на пластичност *(Ip)* е 21,8%, граница на протичане е W_L е 41,9 % и граница на изтичане – *Wp* е 20,1% (БДС EN ISO 17892-12). Класификацията на анализираните проби от С-1 е извършена съгласно стандарт БСД EN ISO 14688-2, като „глинест прах“ (clSi) със средна пластичност (ClM). В района на р. Шугавици (С-2) скалите са силно уплътнени и нашистени с по-високо съдържание на карбонати, като за тези проби не са провеждани изследвания на зърнометричен състав и физични показатели.

Изследванията на Сумерската свита в района на с. Върбица показват минимални изменения в характеристиките ѝ от повърхността в дълбочина (Tsvetkova, 2023). В района на с. Сумер основните глинести минерали – илит (3%) и каолинит (2%) – са в по-ниски количества в сравнение с тези при с. Върбица (илит – 17,3% и каолинит – 6,2%), но карбонатното съдържание е по-високо (С-2 – 17,7%), което е видимо и при разкритията в поречието на р. Шугавица. Йонообменният капацитет (CEC) на пробите от с. Сумер е важен за стабилността на геоложките хранилища, тъй като високият CEC задържа катионите и намалява риска от миграция. Неутралното pH ограничава разтворимостта на радиоактивни изотопи, намалявайки замърсяването на подземните води. Високата специфична повърхност и порьозността осигуряват подходяща контактна площ за адсорбция и задържане на радиоактивни вещества, което прави мергелите подходящи за геоложка бариера

Заключение

Изследванията на мергелите от Сумерската свита при с. Сумер показват, че те имат подходящи физикохимични и физични свойства за дългосрочно съхранение на високоактивни радиоактивни отпадъци. Високият йоннообменен капацитет, неутралното pH, високата специфична повърхност и наличието на мезопори допринасят за стабилността на средата и адсорбционната способност, като ограничават миграцията на радиоактивни изотопи. Тези характеристики правят мергелите перспективни като геоложка бариера, намалявайки риска от замърсяване на подземни води. Настоящите резултати представляват начална оценка и отправна точка за бъдещи проучвания. Необходими са допълнителни анализи в дълбочина за изясняване на потенциала на Сумерската свита за дългговременно съхранение на радиоактивни отпадъци.

Благодарности: Настоящото изследване е финансирано от Министерството на образованието и науката по Програма „Младите учени и постдокторанти – 2“, БАН.

Литература
References

Antonov, D., M., Tsvetkova, D., Karastanev 2020. Preliminary modeling of radionuclide migration in the argillaceous sediments of the Sumer Formation (Northwestern Bulgaria). – *Geologica Balc.*, *49*, 3, 13–18; https://doi.org/10.52321/GeolBalc.49.3.13.

Brunauer, S., P. H. Emmett, E. Teller. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. – *J. Am. Chem. Soc.*, *60*, 309–319; https://doi.org/10.1021/ja01269a023.

Evstatiev, D., D. Kozhoukharov. 1995. Concept of the Bulgarian Academy of Sciences for a National radioactive waste repository (geological aspects). – *J. Bulg. Acad. Sci.*, *3–4,* 12–19 (in Bulgarian).

Ganev, S., A. Arsova. 1980. Method for determining the strongly acid and weakly acid cation exchange in soil. – *Soil Sci. Agrochem.*, *15*, 3, 22–33 (in Bulgerian).

Kozhoukharov, D., D. Evstatiev, Y. Yanev, G. Genchev. 1996. The problem of site selection for a radioactive waste repository in Bulgaria. – In: *Geological Problems in Radioactive Waste Isolation. Second Worldwide Review. Earth Sciences Division*. Ernest Orlando Lawrence Berkeley Laboratory. University of California, Berkeley, California, Ed. P.A. Witherspoon, 27–37.

Milanov, M., D. Evstatiev, D. Kozhukharov. 1996. Essence and content of Bulgarian Academy of sciences concept concerning radioactive waste disposal. – *Mining and Geology Mag.*, *5*, 9–12 (in Bulgarian).

Nikolov, T., B. Monov, P. Mitov, K. Petkov. 1972. Lithostratigraphy of Vratsa Urgonian Group. – *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, *33*, 3, 337–348.

Thommes, M., K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). – *Pure and Applied Chemistry*, *87*, 9–10, 1051–1069; https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117.

Tsvetkova, M. 2021. *Characteristics of the Marls of the Sumer Formation as an Environment for Radioactive Waste Disposal.* PhD Thesis, Sofia, Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 139 p. (in Bulgarian).

Tsvetkova, M. 2023. Composition and structure of marls from the Sumer Formation as an environment for geological disposal of radioactive waste. – *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, *84*, 1, 23–30 (in Bulgarian with English abstract); https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2023.84.1.23.

The published material was presented at the National Conference with international participation GEOSCIENCES 2024.