

## **BARRIER PROPERTIES OF THE GEOLOGICAL MEDIUM**

**D.P. Khrushchov<sup>1</sup>, R.Ya. Belevtsev<sup>2</sup>, V.N. Bublyas<sup>1</sup>, I.A. Cherevko<sup>3</sup>, Yu.V. Kyrpach<sup>1</sup>**

## **БАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ**

**Д.П. Хрущев<sup>1</sup>, Р.Я. Белевцев<sup>2</sup>, В.Н. Бублясь<sup>1</sup>, И.А. Черевко<sup>3</sup>, Ю.В. Кирпач<sup>1</sup>**

Barrier properties of the geological medium – it is capability to resist the migration of any substance (of natural or human made origin). The retention of fluids movement takes place on geological barriers. The geological barrier – it is an element of geological medium capable to secure the sharp decrease of mass transfer intensivity (in a short distance). In relation to methodological concept of the migrating geological substance one can distinguish physical (including mechanic) filtration and geochemical barriers. Principal theoretical models of geological barriers for salt, argillaceous and crystalline formations are under consideration. Basing upon data obtained the typisation of functional geological barriers has been considered.

Key words: barrier properties, geological barriers, geochemical barriers, filtration barriers, mechanic barriers, fluids.

Барьерные свойства геологической среды – это его способность противостоять миграции какого-либо вещества (природного или антропогенного происхождения), т.е. задержка флюидов. Задержка движения флюидов происходит на геологических барьерах. Геологический барьер – это участок геологической среды, где на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности массопереноса. В зависимости от методологических концепций мигрирующего геологического вещества выделяются физические (в том числе механические), фильтрационные и геохимические барьеры. Рассматриваются принципиальные теоретические модели барьерных свойств трех типов геологических формаций: соленосных, глинистых и «кристаллических». На основе полученных данных установлена типизация функциональных геологических барьеров.

Ключевые слова: барьерные свойства, геологические барьеры, геохимические барьеры, фильтрационные барьеры, механические барьеры, флюиды.

### **ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ**

Барьерные свойства геологической среды (ГС) – это его способность противостоять миграции какого-либо вещества (природного или антропогенного происхождения), т.е. задержка флюидов.

Постановка проблемы барьерных свойств ГС подготовлена значительными объемами результатов классических и современных, фундаментальных и прикладных исследований при том, что ни формального определения термина «геологический барьер», ни системного представления теории данного направления до последнего времени не было предложено.

Целью настоящей работы является представление теоретических основ оценки барьерных свойств ГС и определение прикладных аспектов учета и использования этих свойств в разных направлениях эксплуатации и охраны ГС (на примерах соленосных, глинистых и «кристаллических» формаций).

Постановка цели включала такие задачи:

- определение объекта, предмета, методологии и методов исследований;
- представления принципиальных теоретических моделей избранных типов формаций;
- определение прикладных аспектов теории барьерных свойств ГС и иллюстрация их некоторыми типичными примерами;
- обозначение перспектив и направлений дальнейших исследований.

Для подготовки этой работы использованы некоторые результаты целевых научных исследований, в которых принимали участие её авторы.

### **МЕТОДОЛОГИЯ**

*Общие методологические подходы*

Объектом исследования являются барьерные свойства пород и горных массивов ГС (на примерах соляных, глинистых и «кристаллических» формаций).

Предмет исследования – литолого-петрографические, геохимические, физико-механические и другие свойства пород и горных массивов, определяющие их барьерные свойства.

Методология всех направлений исследования связана с инвариантными схемами взаимодействия двух противоположно направленных процессов: миграции и задержки вещества в ГС.

Поскольку задержка вещества должна происходить на каких-либо барьерах, в связи с обозначением объекта исследований следует определиться с методологическим содержанием используемых терминов.

В специальной литературе фактически фигурирует только термин «геохимический барьер» (А.И. Перельман, 1982; В.А. Алексеенко, 2003 и др.). С точки зрения определения фильтрации, как движения жидкости или газа через пористое (пустотное) пространство, правомерным может быть термин «фильтрационный барьер». Но с точки зрения флюидодинамики, исходя из определения флюида как какого-либо вещества, поведение которого может быть описано законами механики жидкостей, имеет право на существование термин «геологический барьер», как всеохватывающий термин более высокого ранга, с синонимом «флюидоупор».

На основании этих соображений по аналогии с определением «геохимический барьер» можно предложить формулировку термина «геологический барьер» – это участки ГС, где на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности массопереноса.

Таким образом, барьерные свойства ГС – это способность её элементов к задержке мигрирующих веществ.

Все установленные направления исследований базируются на развитии схемы взаимодействия двух противоположно направленных процессов в ГС: движения флюидов (массопереноса) и их задержки.

#### *Процессы массопереноса и процессы миграции химических веществ*

В формулировке подзаголовка отражены два понятийных определения движения веществ в ГС, что соответствуют двум дисциплинам геологии: флюидодинамики и геохимии. Соответственно к этому разделу, геологический ракурс, как более общий, касается движения (миграции) вещества (флюидной природы), а геохимический – миграции химических элементов, которые являются составными частями вещества. Строго говоря, оба ракурса составляют разные концептуальные отображения одной материи и по сути должны быть адекватными.

С точки зрения геологического ракурса объектом нашего обзора являются две группы процессов массопереноса: 1) охватывающие движение «твердых» флюидов, 2) касающиеся движения жидкостей и газов.

Что касается процессов движения «твердых» флюидов следует отметить неопределенность основных теоретических терминов; пока мы вынуждены пользоваться такими, которые определяются вещественным составом флюида: галокинез, грязевой диапиризм и др.

Процессы массопереноса, которые относятся к движению жидкостей и газов, имеют название «фильтрация». Фильтрация – это движение жидкости и газов сквозь пористое пространство в ГС [3]. Фильтрация жидкостей (подземных вод, нефти) происходит под воздействием природных явлений (силы притяжения, геодинамических процессов и др.), а также в результате антропогенной деятельности.

В геохимическом ракурсе процессов движения (миграции) вещества относительно основных форм движения материи в биосфере в целом выделяют три вида миграции химических элементов: биогенную, механическую и физико-химическую [6], которые входят в группы природной и техногенной миграции. В биосферной части литосферы миграция элементов происходит при движении флюидов (в том числе жидких и газоподобных, а также флюидов твердой фазы) в результате деятельности организмов и, наконец, вследствие антропогенных процессов; преобладает физико-химическая миграция, все остальные ее виды играют подчиненную роль (доля техногенной миграции непрерывно возрастает, причем ее масштабы и геологические последствия оцениваются еще недостаточно). Основным фактором физико-химической миграции элементов является движение подземных вод.

Поведение химических элементов в ГС определяется физико-химическими условиями его составных частей – горных пород, почвы и вод. Основным фактором поведения являются геохимические особенности вод как среды миграции элементов. Каждая геохимическая обстановка отличается определенными парагенетическими ассоциациями элементов, мигрирующих и концентрирующихся. Эти ассоциации определяются характером системы «вода-порода», в которой определяющими факторами являются физико-химические параметры некоторых элементов системы. Мигра-

ция химических элементов включает два противоположно направленных процесса: рассеивание и концентрация.

Механизмы миграции химических элементов в ГС рассматриваются в многочисленных научных работах (Перельман, 1989; Страхов, 1963 и др.).

Основные черты геохимической деятельности человеческого общества – техногенеза – были сформулированы в начале XX века В.И. Вернадским и были развиты А.Е. Ферсманом, а позже Е.М. Сергеевым, А.И. Перельманом, М.А. Глазовской и др., общее определение процессов техногенной миграции вещества в ГС практически не сформулировано. Не ставя целью системную классификацию техногенной миграции вещества, нами сделанна попытка разработки общих подходов к их типизации.

По признакам направленности действия касательно ГС выделяют два вида техногенного перемещения вещества: извлечение (добыча) и введение.

Извлечение вещества приводит к двум разнонаправленным процессам: утилизации и перемещению.

Перемещение добытого вещества (после переработки или извлечения компонентов для утилизации и других видов использования) происходит либо в виде отходов или использованного вещества, либо путем возврата в ГС, либо приповерхностно (что также создает соответствующий элемент ГС).

### *Процессы задержки*

Геологические барьеры. В соответствии с приведенными выше определениями задержка движения флюидов происходит на геологических барьерах. В зависимости от методологической (концептуальной) идентификации мигрирующего геологического вещества выделяются две принципиальные группы барьеров: физические и химические (геохимические). К физическим относятся механические, а также фильтрационные барьеры.

Задержка твердофазных флюидов происходит на механических барьерах (вмещающего субстрата), а поскольку сам характер движения и определяющие его факторы – давление и температура – относятся к числу физических, то включение их в число механических правомерно. В случае диффузионных процессов для жидких сред в качестве барьеров могут выступать те же геохимические, а для твердых фаз диффузионная миграция элементов настолько мала, что установление критериев выделения диффузионных барьеров требует разработки методологического обоснования. По отношению к задержке газовой и жидкой фаз геологического вещества могут выделяться барьеры фильтрационные (т.е. физические) и геохимические.

Понятие «геологический барьер» является в значительной мере концептуальным, принимая во внимание изменчивость барьерных свойств конечных элементов ГС в зависимости от термодинамических и других условий. Тем не менее, в практике устанавливаются концептуальные количественные параметры барьеров.

Во внутренней структуре тел твердофазных флюидов могут существовать некоторые элементы, играющие барьерную роль относительно задержки внутренних движений вещества; суть этой роли идентифицируется как механическая. Примером могут быть пласты и зоны соляных массивов, которые отличаются по физико-механическим свойствам и составляют несущий каркас, прочностные и реологические параметры которого можно учитывать при расчетах долговременной устойчивости подземных сооружений (см. ниже).

Фильтрационные барьеры, исходя из принятых методологических подходов, касающихся задержки флюидов на геологических барьерах – это участки ГС, где на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности движения (задержка) жидких и газообразных флюидов.

Фильтрационные свойства горных пород (и массивов) – функция переменная и многофакторная, что в полной мере относится и к фильтрационным барьерам. На характер массопереноса влияют две группы факторов, определяющие соответственно и барьерные свойства породы: внутренние и внешние. К внутренним относятся следующие: гранулометрические характеристики, минеральный состав, структурно-текстурные особенности (эти показатели определяют физические свойства пород и, наконец, пустотность), а также водно-физические свойства, степень растворимости. На водопроницаемость некоторых типов пород существенно влияют физическое состояние и состав обмен-

ных катионов глинистой составляющей, особенно наличие набухающих минералов. Аналогичное влияние создают определенные органические вещества. Наличие воздуха и связанной воды понижает проницаемость. Температурный фактор влияет на вязкость воды и, соответственно, на ее текучесть. Высота напорного градиента, при котором связанная вода начинает двигаться, также зависит от состава и структурно-текстурных особенностей породы.

Несмотря на то, что барьерные свойства горных пород являются переменной многофакторной величиной, следует установить концептуальные количественные параметры фильтрационных барьеров. Выходя из общепринятой классификации [3] по отношению к фильтрационным барьерам, можно, например, определить как барьерный класс почти непроницаемых пород (плотные глины, мергели, аргиллиты, и «массивные породы» с коэффициентом фильтрации менее  $1,2 \cdot 10^{-8}$  м/с и коэффициентом проницаемости  $1,2 \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup>).

Из практических соображений, очевидно, следует выделить понятие «суббарьерный» – класс очень слабо проницаемых пород (суглинки, песчаные глины, глинистые сланцы, слаботрещиноватые породы с коэффициентом фильтрации  $1,2 \cdot 10^{-6}$ - $1,2 \cdot 10^{-8}$  м/с и коэффициентом проницаемости  $1,2 \cdot 10^{-13}$ - $1,2 \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup>).

Геохимические барьеры, по общепринятому определению – это участки земной коры, где на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация (А.И. Перельман и др., 1989).

В соответствии с установленными по классическим геохимическим первоисточникам (А.И. Перельман и др.) трех классов миграции химических элементов – механического, физико-химического и биогенного, выделяются три класса геохимических барьеров: механический, физико-химический и биогеохимический. Эти классы входят в состав двух групп: природных и техногенных.

Наиболее полная и совершенная классификация физико-химических барьеров предложена А.И. Перельманом [5, 6 и др.]. Выделяются десять классов (ассоциаций, серий) барьеров с соответствующими характеристиками.

Глинистый сорбционный барьер является одним из наиболее действенных из-за широкого развития в ГС (осадочных толщах), сплошности строения геологических тел соответствующего состава, а также особенностей физико-механических свойств (низких фильтрационных показателей и пластичности), обеспечивающих совместное действие сорбционных и фильтрационных барьеров.

### **ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ**

Ниже приводятся принципиальные теоретические модели барьерных свойств трех типов геологических формаций: соленосных, глинистых и «кристаллических».

#### *Соленосные формации*

Теоретические модели соленосных формаций базируются на обобщенном представлении о высоких барьерных свойствах соляных пород. Основным барьером является фильтрационный, локальную (преимущественную незначительную) роль играют геохимические барьеры – сорбционный, восстановительный, карбонатный и др. Флюидоупорные свойства каменной соли связаны с ее физическими характеристиками. Показатели пустотности (пористости, трещиноватости) в основном низкие. Это же относится и к проницаемости для газа и жидких флюидов. Экспериментально устанавливались достаточно высокие давления прорыва, которые могут достигать нескольких сотен МПа. Несмотря на это, проницаемость каменной соли может существенно изменяться с изменением ряда условий (прежде всего давления, а также состава флюидов и т.д.). Проницаемость неветренных гипсов и ангидритов низкая.

В нефтегазовой геологии соляные толщи рассматриваются как наиболее надежный флюидоупор и соответствуют покровкам класса А по классификации А.А. Ханина. Некоторые разновидности каменной соли могут быть флюидоупором даже для гелия.

Отдельного рассмотрения заслуживают барьерные свойства механического типа, характеристику которых отображают физико-механические показатели (прочность, реологические свойства). Суть этого аспекта, которому был посвящен ряд наших специальных исследований, заключается в следующем.

Разнообразие структурно-текстурных форм каменной соли предусматривает существование зависимости между ними и рядом физических свойств соляных толщ, в частности, пористости, проницаемости, прочности и т.д. В основном большая часть любой ископаемой соляной толщи отличается монолитностью, плотной упаковкой зерен, отсутствием трещиноватости, низкой пористостью и слабым развитием межзерновых пространств. Нами определен ряд структурно-текстурных разновидностей галитовых пород первичного и постседиментационного происхождения, которым присущи существенные различия в пористости, проницаемости и прочности. Соленосные породы характеризуются более широким развитием трещиноватых и пористых текстур и, соответственно, повышенной проницаемостью. Несоляные породы соленосных толщ имеют достаточно разнообразные характеристики физических свойств, которые могут изменяться в следствие засоления [4]. Установление литологической обусловленности прочностных свойств каменной соли в массиве и количественных показателей прочности ее структурно-текстурных типов дает возможность геометризовать положение структурных и литологических элементов с разными прочностными свойствами в конечном объеме массива, т.е. вводить прочностные характеристики в его структурно-литологическую модель и, соответственно, создать реалистическую основу для расчета долговременной устойчивости при проектировании подземного строительства.

#### *Глинистые формации*

Глинистым формациям присущи два преобладающих типа геологических барьеров: фильтрационный и геохимический (прежде всего, сорбционный). Глинистые формации приповерхностного и глубинного залегания в условиях платформенных областей (что составляют большую часть территории Украины) отличаются как по формам залегания и внутреннем строении, так и по методологическим характеристикам, что и определяет их барьерные свойства (в частности, с функциональной точки зрения).

Для типичных глинистых формаций в приповерхностном залегании установлены геохимические барьеры: сорбционный (определенные ассоциации глинистых минералов, а также сорбирующие микрокомпоненты – гидроксиды железа и марганца), щелочной и восстановительный. Для глинистых формаций глубокого залегания характерны аналогичные типы барьеров с определенными различиями их роли и соотношений.

#### *«Кристаллические» формации*

«Кристаллические» породы можно рассматривать как таковые, отличающиеся высокими изоляционными свойствами. Но в масштабах горного массива, а тем более больших структурных единиц общая схема распределения барьерных свойств достаточно сложна. Основным типом барьеров является фильтрационный, другие имеют подчиненное значение. Основными геохимическими барьерами горных массивов, способными контролировать задержку химических элементов, являются окислительный, восстановительный, карбонатный, сорбционный и т.д. Функции сорбционного барьера могут исполнять ряд породообразующих и акцессорных минералов, в частности цеолиты, слюды и т.д., а при определенных условиях [6] – полевые шпаты, фельдшпатоиды, апатит, пирохлор, некоторые сульфиды и др.

### **ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ**

*Некоторые функциональные аспекты теории.* Прикладные аспекты теории барьерных свойств ГС весьма разнообразны. По сути они на протяжении десятилетий широко используются во многих областях геологических исследований и работ, прежде всего в нефтегазовой геологии, при прогнозировании, поисках и разведке рудных и нерудных ископаемых, при гидрогеологических изысканиях, инженерной геологии и др. Большие объемы исходных данных по этому направлению изложены в многочисленных публикациях.

Ниже приводится схема целевой типизации функциональных геологических барьеров с точки зрения некоторых направлений подземного строительства и обращения с загрязненными территориями (таблица).

**Таблица. Типизация функциональных геологических барьеров в разных типах геологических формаций**

Тип объекта	Тип формации			
	Соленосные	Кристаллические	Глинистые (глубинного залегания)	Глинистые (приповерхностного залегания)
Типы геологических барьеров				
Хранилища нефти и нефтепродуктов	Фильтрационные	Фильтрационные	—	—
Хранилища углеводородных газов	”	—	—	—
Хранилища других газов, аккумуляторы воздуха	”	—	—	—
Объекты изоляции РАО	Фильтрационные (для соляных массивов), геохимические (для формаций, вмещающих соляные массивы)	Фильтрационные, геохимические	Фильтрационные, геохимические	Фильтрационные, геохимические
Объекты изоляции ТО	Фильтрационные	Не рассматриваются	Существующий аналог определен нами как экологически опасный	Фильтрационные, геохимические
Очаги загрязнения токсическими веществами	—	—	—	Фильтрационные, геохимические

**Примечание.** *Прочерк – непригодность формационного типа, отсутствие аналогов объекта.*

Необходимость учета барьерных свойств ГС возникает во время его оценки с целью геологического обоснования для выбора участков подземных хранилищ разного назначения, приповерхностных хранилищ опасных и радиоактивных веществ, а также во время решения задач обращения из загрязненной ГС.

Подземные хранилища («геологического типа») строятся для сохранения энергетического сырья (нефти, нефтепродуктов, газа), удаления радиоактивных и опасных отходов, аккумуляции сжатых газов (воздуха, гелия).

В ходе целевых исследований геологических барьеров в ряде работ нами на основе технических требований определены комплексы эколого-горно-геологических критериев выбора перспективных геологических объектов в кристаллических и соленосных формациях на уровнях от зон до локальных структур и участков, а также конкретных благоприятных объемов горных массивов для подземных хранилищ разного назначения [1, 7, 9, 12 и др].

Хранилища приповерхностного типа строятся для удаления отходов промышленного и бытового происхождения, в том числе опасных, а также радиоактивных отходов низкого и среднего уровней активности. Для размещения хранилищ опасных отходов на основе существующих технических требований установлены геологические условия и разработаны критерии выбора участков с учетом барьерных свойств типичных существенно глинистых формаций приповерхностного залегания.

В сфере обращения с техногенно загрязненными территориями исследования барьерных свойств ГС используются как основа разработки целевых схем и моделей распределения загрязнения, на которых базируется оценка загрязненных участков и выбор технологий очистки [10].

*Примеры выбора перспективных геологических объектов и других внедрений.* Выходя из общих методологических и методических подходов (учитывая результаты целевых исследований барьерных свойств ГС), нами разработан ряд рекомендаций по выбору перспективных геологических объектов:

для размещения подземных хранилищ энергетического сырья в соленосных формациях Днепровско-Донецкой впадины (включая северо-западный Донбасс), Предкарпатского и Закарпатского прогибов на уровнях от зон и групп структур до локальных структур, участков и конкретных объемов горных массивов [2, 7, 8]; для создания приповерхностных хранилищ токсических отходов на территории Причерноморской впадины (два участка) [11 и др.]; для размещения хранилищ радиоактивных отходов геологического типа в пределах Чернобыльской зоны (два участка – Малаховский и Дорогинский) [12 и др.].

Теоретические разработки касательно барьерных свойств ГС заложены в основу подготовки методической работы «Розроблення методів оцінки геологічного середовища з метою обґрунтування вибору місць безпечного розміщення сховищ токсичних відходів» (2002), выполненной Институтом геологических наук НАН Украины по заказу Министерства экологии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная схема принципов теории барьерных свойств ГС дает возможность наметить перспективы дальнейшего развития этого направления литологии. Наличие значительных объемов исходных данных, полученных при разнонаправленных геологических исследованиях (в нефтегазовой литологии, формационных исследованиях разной направленности, изучении рудных и нерудных полезных ископаемых, гидрогеологических работах и т.д.) создают основу для целевых обобщений в рамках данной теории. С другой стороны углубление методологических разработок теории геологических барьеров даст основу их внедрения в указанных выше традиционных прикладных направлениях. Нужно отметить, что значительные перспективы внедрения предполагаются в таких сравнительно молодых сферах: создание подземных хранилищ энергетического сырья, удаление радиоактивных и опасных отходов в хранилищах геологического типа, обращение с загрязненными территориями, оценка природной защищенности ГС и способности её к «самовосстановлению» и др.

1. *Белевцев Р.Я., Співак С.Д., Жовинський Е.Я., Белевцев О.Р.* Вивчення вертикальної геохімічної зональності гранітоїдних масивів Українського щита // Зб. доп. «Проблеми прикладної геохімії». – К.: Карбон ЛТД, 1999. – С. 14-17.
2. *Говдяк Р.М., Хрущов Д.П., Нечаев Ю.А.* Сооружение подземных хранилищ газа в каменной соли на транзитных газопроводах Украины // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 5. – С. 62-66.
3. Горная энциклопедия. – М., Сов. энцикл., 1989. – 442 с.
4. Литологические критерии оценки участков и перспективы строительства подземных сооружений различного целевого назначения в соляных толщах. – Киев, 1989. – 46 с. – (Препр. / АН УССР. Ин-т геол. наук; 89-3).
5. *Перельман А.И.* Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982. – 151 с.
6. *Перельман А.И.* Геохимия. – М.: Высш. шк., 1989. – 423 с.
7. *Хрущов Д.П., Данишурка Н.А.* Структурно-літологічні моделі солянокупольних структур // Геол. журн. – 2002. – № 4. – С. 67-77.
8. *Хрущов Д.П., Лобасов А.П.* Принципы разработки цифровых структурно-литологических моделей осадочных формационных подразделений // Там же. – 2006. – № 2-3. – С. 90-102.
9. *Хрущов Д.П., Лялько В.И., Харитонов О.М.* и др. Изоляция радиоактивных отходов в геологических формациях. – Киев, 1993. – 60 с. – (Препр. / НАН Украины. Ин-т геол. наук; 93-3).
10. *Хрущов Д.П., Маторін Е.М., Ющенко Ю.В.* Поводження з територіями токсичних забруднень // Екологічна безпека: Проблеми і шляхи її вирішення: II Міжнар. наук.-практ. конф., м. Алушта, АР Крим, Україна, 11-15 верес. 2006 р. – Харків, 2006. – С. 82-87.
11. *Хрущов Д.П., Черевко И.А.* Система окружающая среда – хранилища токсичных отходов: условия выхода и миграции токсичных веществ // Доп. НАН України. – 1999. – № 3. – С. 131-133.
12. *Khrushchov D., Tabachny L.* Deep geological disposal of radioactive waste in Ukraine. // Geological challenges in Radioactive Waste Isolation (Third worldwide Review) / Ed. P.A. Witherspoon, G.S. Bodvarsson. – USA, University of California Berkeley, California, 2001. – P. 283-291.

<sup>1</sup> Institute of Geological Sciences NAS Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> Институт геологических наук НАН Украины, г. Киев, Украина

<sup>2</sup> Institute of environmental geochemistry NAS Ukraine and ministry of emergencies of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup> Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, г. Киев, Украина

<sup>3</sup> National Kyiv-Pechersk historico-cultural preserve, Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup> Национальный Киево-Печерский историко-культурный заповедник, г. Киев, Украина