

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОНТМОРИЛЛОНИТА ПРИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© 2019 г. В. В. Крупская^{a, b, *}, С. В. Закусин^{a, b, **}, Е. А. Тюпина^{c, d, ***}, О. В. Доржиева^{a, e, ****},
М. С. Чернов^{b, *****}, Я. В. Бычкова^{b, *****}

^a Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
Россия, 119017 Москва, Старомонетный пер., 35

^b Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

^c Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9,

^d Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31

^e Геологический институт РАН
Россия, 119017 Москва, Пыжевский пер., 7

e-mail: *krupskaya@ruclay.com; **zakusinsergey@gmail.com; ***tk1972@mail.ru;
****dorzhievaov@gmail.com; *****chernov@geol.msu.ru; *****yanab66@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.02.2018 г.

После доработки 17.04.2018 г.

Принята к публикации 08.05.2018 г.

В ходе проведенных комплексных исследований были выявлены преобразования состава, структуры и свойств бентонитовых глин месторождений Таганское (Казахстан) и Дашковское (Московская область) при термохимическом воздействии. Вымывание катионов из межслоевых и октаэдрических позиций, протонирование межслоя и ОН-групп приводит к модификации состава межслоя и слоя 2:1, что в свою очередь способствует значительным изменениям свойств — уменьшению емкости катионного обмена за счет снижения заряда слоя и увеличению удельной поверхности за счет разрушения и частичной аморфизации структуры. Бентониты месторождения Дашковское показали большую устойчивость к термохимическому воздействию, чем бентониты Таганского месторождения, за счет изолирующего действия органического вещества. Результаты работ продемонстрировали, что даже при таком сильном термохимическом воздействии (13М HNO₃, 90°С, 5 часов) бентонитовые глины сохраняют значительную часть адсорбционных свойств.

Ключевые слова: инженерные барьеры, бентонитовые глины, термохимическая обработка, монтмориллонит, месторождения Таганское и Дашковское

DOI: 10.31857/S0016-7525643300-319

ВВЕДЕНИЕ

Глинистые минералы широко применяются в различных областях промышленности и народного хозяйства, в том числе в атомной энергетике, в качестве основного компонента инженерных барьерных систем при захоронении радиоактивных отходов. Подобные системы используются в разных странах при захоронении радиоактивных отходов (РАО), в том числе высокоактивных (ВАО), и предназначены для того, чтобы благодаря своим высоким сорбционным свойствам и низкой водопроницаемости обеспечить безопасность хранилища на сотни и десят-

ки сотен лет (Push et al., 2012; Selin, Leupin, 2013; Лаверов и др., 2008)

Размещение бентонита в пространстве между контейнерами с отходами и горной породой стенок туннелей позволяет достичь следующего: ограничить доступ подземных вод к радиоактивным отходам (РАО), создать условия, при которых массообмен между РАО и подземными водами возможен лишь посредством диффузии, предотвратить поступление радионуклидов в коллоидной форме в подземные воды, обеспечить эффективную сорбцию радионуклидов после вероятной разгерметизации контейнера с РАО, запечатать открытые трещины и крупные

поры в горных породах за счет высокой набухаемости, отвести тепло от ВАО в окружающую геологическую среду. При этом важным вопросом в исследовании бентонитовых глин является модификация физико-химических свойств в результате термохимического воздействия (Selin, Leupin, 2012).

Основным компонентом (70–95%) бентонитовых глин является минерал группы смектита – монтмориллонит, в основе строения которого лежит 2:1 слой, состоящий из двух тетраэдрических сеток и октаэдрической сетки, заключенной между ними. Изоморфными замещениями катионов в октаэдрических сетках и в меньшей степени в тетраэдрических сетках создается отрицательный заряд слоя порядка 0.4–0.6 э.ед. Слоевой заряд нейтрализуется благодаря наличию обменных межслоевых катионов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.), обычно в гидратированной форме (Дриц, Коссовская, 1990; Moore, Reynolds, 1997; Guggenheim et al., 2006; Brindley, Brown, 1980; Wilson, 2013), что обеспечивает лабильность структуры и делает доступными для адсорбции внешние и внутренние поверхности в кристаллитах. Подобные особенности строения монтмориллонитов определяют специфические свойства бентонитовых глин, в первую очередь высокую сорбционную способность, в том числе к тяжелым металлам, изотопам цезия, плутония и другим, которые содержатся в радиоактивных отходах.

Концепция создания глубинного захоронения РАО в Российской Федерации также включает использование бентонитовых глин в качестве компонента мультибарьерной системы инженерного барьера (Gupalo et al., 2005; Laverov et al., 2016). Согласно существующим концепциям, бентонитовый барьер должен сохранять стабильными свои свойства в течение десятков тысяч и более лет. Таким образом, при анализе перспективности использования тех или иных бентонитовых глин необходимо рассматривать не только их сорбционные свойства в природном состоянии, но и возможную потерю показателей сорбционных и других свойств, необходимых для сохранения стабильности бентонитового барьера при условии агрессивного воздействия окружающей среды. Наиболее агрессивной средой для бентонитовых глин являются растворы кислот. В случае обработки кислотой происходит целый ряд процессов, которые ведут к значительному преобразованию структуры монтмо-

риллонита и свойств бентонитовых глин (Kumar et al., 1995; Komadel, 2003; Okada et al., 2006; Tomić et al., 2011; Zakusin et al., 2016; Krupskaya et al., 2017). Значительное увеличение удельной поверхности кислотно-модифицированных глин способствует широкому использованию подобных материалов для очистки от тяжелых металлов, радионуклидов; очистки нефти и т.д. (Pagano et al., 2001; Komadel, Madejova, 2006; Carrado, Komadel, 2009; Tyupina et al., 2010). Преобразования структуры и свойств бентонитов при воздействии кислот, преимущественно серной и соляной, изучалось разными авторами (Ткач et al., 1994; Vicente et al., 1996; Komadel, 1999; He et al., 2002; Timofeeva et al., 2015a, б; Novikova et al., 2015). Использование в дополнение ультразвука и микроволн повышает скорость преобразования смектитовых минералов (Thommes et al., 2015). Наиболее широко кислотно-модифицированные бентониты используются в промышленности в качестве катализаторов (Adams, 1987; Brown, 1994; Bovey, Jones, 1995; Timofeeva et al., 2016).

Для решения вопроса использования тех или иных бентонитовых глин в качестве компонента инженерных барьеров при изоляции РАО на территории Российской Федерации были проведены исследования по выявлению наиболее устойчивых бентонитов к термохимическому воздействию. Повышение температуры вблизи радиоактивных отходов при их захоронении обусловлено повышенным тепловыделением за счет их радиоактивного распада. Термохимическое воздействие было смоделировано на примере воздействия растворов неорганических кислот – соляной и азотной – при повышенных температурах. Азотная кислота ввиду своей токсичности не используется в химической промышленности для производства модифицированных материалов. При этом на территории Российской Федерации на настоящий момент еще действуют объекты захоронения жидких радиоактивных отходов, изоляция которых производится в глубокие слои геологической среды, а также в открытые поверхностные бассейны (Rybalchenko et al., 1998, 2005; Zubkov et al., 2005; Tokarev et al., 2009; Utkin, Linge, 2016). При подготовке жидких радиоактивных отходов к изоляции используют азотную кислоту. Подобные объекты являются результатом наследия прошедших лет и постепенно выводятся из эксплуатации. При выводе из эксплуатации поверхностных бассейнов, как, например, озеро Карачай (Malkovskiy

et al., 2012), используют бентонитовые или бентонитоподобные глины. Таким образом, в ходе эксплуатации в качестве компонентов инженерных барьеров бентонитовые глины испытывают воздействие растворов кислот с преобладанием азотной кислоты. Часто воздействие сопровождается повышением температуры за счет тепловыделения при радионуклидном распаде. Подобное воздействие высокорекреационных растворов может привести к понижению изоляционных свойств барьеров и должно учитываться при моделировании устойчивости захоронения на ближнюю и дальнюю перспективы. Целью настоящей работы являлось выявление механизма преобразования структуры и адсорбционных свойств монтмориллонита в ходе длительной обработки раствором азотной кислоты в различных температурных режимах. В качестве объектов исследования были выбраны образцы из двух промышленно разрабатываемых месторождений бентонитовых глин с различными показателями адсорбционных свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцами для исследования послужили порошки природных бентонитовых глин месторождения Таганское (рудопоявление Динозавровое, Казахстан, образец называется Mt-T) и месторождения Дашковское (г. Серпухов, Московская область, образец называется Mt-D).

Эксперименты по термохимическому воздействию проводили в растворе 13М азотной кислоты (HNO_3) при температуре 90°C в течение 1 и 5 часов в соотношении твердой и жидкой компоненты 1:6. Обработка раствором азотной кислоты проводилась при постоянном перемешивании на магнитной мешалке с функцией нагрева с использованием обратных холодильников для обеспечения стабильности соотношения фаз без потери летучих компонентов. Обработанные пробы бентонитов центрифугировались в течение 30–40 мин при 3 тыс. об./мин для отбора жидкой фазы. Полученную твердую фазу промывали до нейтрального pH за 6–8 стадий в течение 10 мин каждая и затем сушили при $T=60^\circ\text{C}$ в течение 12–48 часов в зависимости от характера проб.

Исходные образцы и образцы после обработки растворами кислот анализировали комплексом методов, который включал рентгеновскую дифрактометрию, инфракрасную спектро-

скопию, сканирующую электронную микроскопию, рентгенофлюоресцентный анализ, масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), измерение площади поверхности и микропористости, измерение емкости катионного обмена.

Рентгенодифракционные картины были получены при использовании рентгеновского дифрактометра Ultima-IV компании Rigaku (Cu-K α детектор D/Tex-Ultra, область сканирования 3–65° 2 θ). В качестве образцов для исследования служили частично ориентированные препараты, которые готовились путем запрессовывания порошковых образцов в специальные кюветы. Сильное нажатие и выравнивание поверхности приводило к частичной ориентации частиц монтмориллонита в плоскости подложки. В виду того, что в ходе термохимического воздействия образцы претерпели сильные структурные изменения, приготовить ориентированные препараты не представлялось возможным. Анализ результатов проводился согласно рекомендациям, описанным в работах (Дриц, Коссовская, 1997; Moore, Reynolds, 1999). Количественный минеральный анализ проводился методом Ритвельда (Post, Bish, 1989) в программном пакете PROFEX GUI для BGMN (Doebelin et al., 2015).

Дифференциально-термический анализ образцов выполняли на приборе EXSTAR TG/DTA 7300 (SII) со скоростью нагревания в корундовых тиглях с постоянной скоростью 10°C/мин. Навеска образца составляла 10–30 мг.

ИК-спектры поглощения были получены при помощи ИК Фурье-спектрометра VERTEX 80v компании Bruker (детектор DTGS, KBr-светодетектор). Съемка образцов производилась в средней области (4000–400 cm^{-1}) в условиях вакуумной откачки с разрешением 4 cm^{-1} . Образцы готовились в виде прессованных KBr-таблеток, которые снимались при естественной влажности и после прогревания в течение 20–24 ч при температуре 150°C. Обработка полученных результатов проводилась при помощи программы OPUS 7.0.

Изучение микростроения суспензий образцов природных и кислотно-модифицированных бентонитовых глин проводилось с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO 1450VP фирмы Carl Zeiss, Германия. Суспензии для исследования в РЭМ готовились в несколько этапов. Разбавленная (3–5%) суспензия наносилась на смотровой столик в виде

капли. Затем, не допуская осаждения глинистых частиц, столик вместе с нанесенными каплями суспензий замораживался в жидком азоте. После чего выполнялась сушка образцов методом вакуумной морозной сушки. После полного высушивания образцов суспензий с помощью напылительной установки в вакууме на исследуемую поверхность была нанесена тонкая пленка золота, толщиной 10–20 нм. Напыление электропроводного покрытия необходимо для предотвращения эффекта зарядки образца при исследовании в РЭМ.

Химический анализ порошков природных и обработанных образцов проводился при помощи рентгенофлуоресцентного анализа (PANalytical, Axios mAX).

Для определения состава обменного комплекса в первую очередь было проведено вытеснение обменных катионов путем двукратной обработки исследуемых образцов раствором 1M NH_4Cl при соотношении твердое:жидкое 1:100 в течение суток с периодическим перемешиванием. После обработки жидкая фаза была отделена центрифугированием и проанализирована методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (спектрометр ICPE-9000 компании Shimadzu).

Величина емкости катионного обмена (ЕКО) определялась по методу адсорбции катионного красителя метиленового голубого (МГ) согласно ГОСТ 21283-93 (21283-93).

Измерение удельной поверхности образцов проводили на установке Quadrasorb SI/Kr. Адсорбцию проводили при температуре жидкого азота (77.35 К). Адсорбатом служил азот с чистотой 99.999%, для калибровки объема измерительных ячеек использовался гелий марки 6.0 (99.9999%). Расчет поверхности проводили методом БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/P_s от 0.05 до 0.30. Образцы предварительно сушили в вакууме при 100°C. Размер пор определялся по методу моделирования теории функциональной плотности (DFT), определение параметров микропористости — по методу Halsey в программном продукте Quantachrome.

Эксперимент по адсорбции ^{133}Cs выполняли в статических условиях согласно (Сергеев, 1992) в растворах CsNO_3 с концентрациями Cs^+ — 50, 200, 350, 500, 700, 800, 900, 1000, 1100 мг/л и с соотношением Тв:Ж 1:100. Опыты проводили в двух параллельных сериях. Растворы вы-

стаивались в течение суток при периодическом перемешивании, до достижения равновесия, после чего отфильтровывались с использованием пропаренных фильтров. Измерение концентраций исходных и равновесных растворов после взаимодействия с твердой фазой глины проводилось с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре X-Series II (Thermo), с учетом потерь при прокаливании (ППП) и естественной влажности образцов. По результатам измерений были построены изотермы адсорбции. Величина поглощающей способности

рассчитывалась по формуле: $N = \frac{(C_{\text{исх}} - C_i)V}{p}$, где

N — сорбционная емкость грунта относительно определяемого элемента мг/г; $C_{\text{исх}}$ — исходное содержание химического элемента в объеме раствора, мг/л; C_i — равновесное содержание химического элемента в объеме раствора после взаимодействия с грунтом, мг/л; p — масса навески грунта, г; V — объем исходного раствора, л. (Сергеев, 1992). Значение максимальной адсорбции получали при помощи экспериментально полученной изотермы адсорбции на основе решения уравнения Ленгмюра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика природных бентонитовых глин

Природные глины месторождения Таганское представляют собой типичные бентониты с содержанием монтмориллонита порядка 74% в среднем, с довольно значительной примесью кварца (~21%) и небольшими примесями кальцита и пирита (рис. 1). Глины месторождения Дашковское относятся скорее к бентонитоподобным за счет не достаточно высокого содержания монтмориллонита (~56%). Среди глинистых минералов также присутствуют иллит (~10%) и палыгорскит (~6%), благодаря которым достигаются хорошие коллоидные свойства, что позволяет использовать глины Дашковского месторождения для буровых растворов. Рентгеновские дифракционные картины неориентированных препаратов валовых образцов глин характеризуются типичными картинками для бентонитовых и бентонитоподобных глин. Минеральный состав приведен в табл. 1.

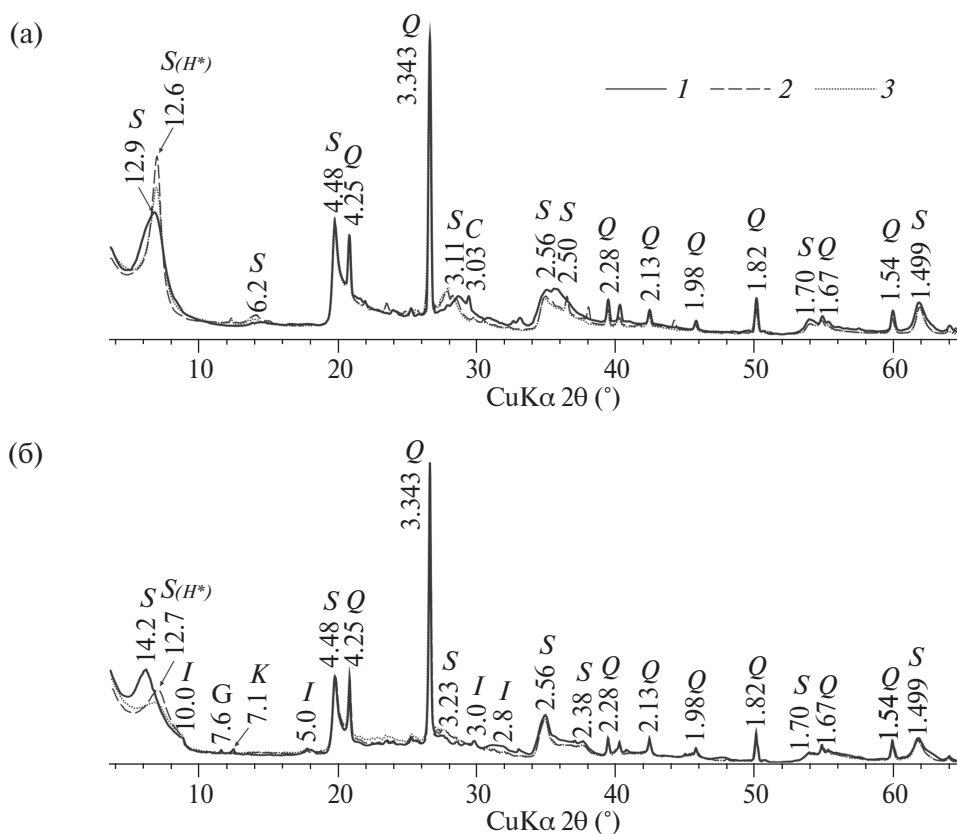


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные картины образцов бентонитовых глин: а – Таганское месторождение, образец Мт-Т; б – Дашковское месторождение, образец Мт-Д – в природном состоянии (1), обработанные 13М HNO_3 при температуре 90°C в течение 1 часа (2) и 5 часов (3). Межплоскостные расстояния даны в ангстремах. Обозначения минералов: S – смектит, I – иллит, K – каолинит, Q – кварц, C – кальцит, G – гипс.

Таблица 1. Минеральный состав бентонитовых глин в природном состоянии и состав обменных катионов (бентониты месторождений: Мт-Т – Таганское, Мт-Д – Дашковское)

Компонент	Мт-Т	Мт-Д
<i>Минеральный состав, %</i>		
монтмориллонит	73	57.3
иллит	1	10.1
хлорит	-	5.6
каолинит	-	-
пальгорскит	-	6.4
кварц	22.5	17.9
полевые шпаты	<0.5	1.6
кальцит	2.3	1.1
пирит	1.2	-
<i>Состав обменных катионов, мг-экв/100 г</i>		
Ca^{2+}	49.8	60.3
Mg^{2+}	27.1	14.7
Na^+	53.3	2.2
K^+	1.2	2.2
Σ катионов	131.5	79.5

Монтмориллониты обеих месторождений имеют сходные значения основных наиболее сильных рефлексов с наибольшими отличиями в значениях $d_{(001)}$ – 13.8 ($d_{(001)}$ для Мт-Т), 14.2 ($d_{(001)}$ для Мт-Д), 6.3, 4.48, 3.14, 2.56, 1.70, 1.50 Å. Значение межплоскостного расстояния (13.8 Å) и сложный профиль первого базального рефлекса (001) монтмориллонита м-я Таганское свидетельствует о Ca-Mg-Na составе поглощенного комплекса при средней влажности порядка 35% (Viani et al., 2002). При этом, вероятно, в образцах природных глин Мт-Т присутствуют две смектитовые фазы разного состава, что было показано предыдущими исследователями (Финевич и др., 2007; Zakusin et al., 2015). Монтмориллонит Дашковского месторождения относится к типичному Ca-Mg монтмориллониту с максимумом базального отражения $d_{(001)} = 14.2$ Å.

В целом, только по положению базального отражения (001) не корректно говорить о составе поглощенного комплекса. Для того чтобы наиболее корректно оценить катионный состав межслоя, были проведены дополнительные

Таблица 2. Изменение химического состава и физико-химических свойств при термохимическом воздействии (обработка 13М HNO₃ при температуре 90°C)

Название образца	Время воздействия	Химический состав, мас. %							
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	ППП
Mt-T	-	1.10	3.75	16.29	61.61	0.22	1.42	6.67	7.97
	1 час	0.16	2.92	14.62	68.65	0.13	0.06	4.31	8.22
	5 часов	0.10	1.28	7.79	80.93	0.12	0.05	1.89	6.82
Mt-D	-	0.24	2.89	18.13	58.28	3.09	1.47	6.33	8.76
	1 час	0.17	2.45	18.65	62.24	2.99	0.06	5.05	7.63
	5 часов	0.14	2.49	17.79	62.89	2.98	0.05	4.86	8.10

Примечания. ППП – потери при прокаливании.

исследования, которые подтвердили сложный состав поглощенного комплекса с преобладанием Na и Ca (количество Ca может быть завышено за счет частичного растворения кальцита в ходе вытеснения катионов по используемой методике). При этом в поглощенном комплексе монтмориллонита Дашковского месторождения значительно преобладает Ca²⁺ (табл. 1).

Результаты химического анализа показывают основные различия в составе таганского и дашковского бентонитов (табл. 2). Высокое содержание кремния обусловлено присутствием его в составе глинистых минералов и в виде примесного

кварца. Алюминий в виду низкого содержания полевых шпатов соотносится преимущественно с монтмориллонитом. В образце дашковского бентонита содержание калия значительно выше, что объясняется наличием иллита (до 10%), высокое содержание MgO обусловлено палыгорскитом, высокое содержание Fe₂O₃, вероятно, связано с присутствием гетита, не различимого методами рентгеновской дифракции.

Монтмориллонит Таганского месторождения отличается от монтмориллонита Дашковского месторождения относительно более высоким содержанием межслоевого натрия, а также

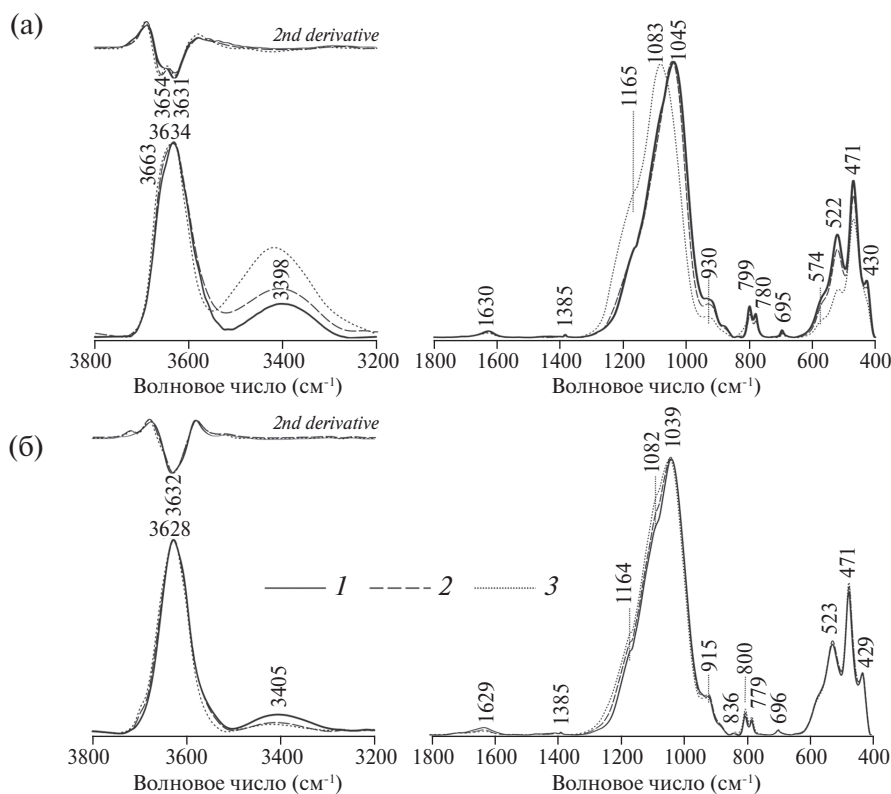


Рис. 2. Инфракрасные спектры образцов бентонитовых Таганского (а) и Дашковского (б) месторождений в природном состоянии (1), обработанные 13М HNO₃ при температуре 90°C в течение 1 часа (2) и 5 часов (3).

более высоким содержанием магния и железа, занимающих октаэдрические позиции. Содержание кальция в обоих образцах сходное, но при условии присутствия кальцита в таганском бентоните содержание межслоевого кальция в этом монтмориллоните значительно меньше, чем в дашковском.

Инфракрасные спектры в области 4000–400 см⁻¹ являются типичными для диоктаэдрических Al-сметитов (Farmer, Russell, 1964; Modejova, Komadel, 2001; Modejova, Komadel, 2001; Frost et al., 2002). В области валентных колебаний ОН-групп отмечается широкая и интенсивная полоса с максимумом поглощения при 3634 см⁻¹ для образца Mt-T и 3628 см⁻¹ для образца Mt-D (рис. 2). Эта полоса является результатом наложения индивидуальных полос поглощения, соответствующих колебаниям AlOHAl (3.652±4 и 3628±4 см⁻¹) и AlOHMg (3607±4 см⁻¹), а также колебаниям MgOHFe, AlOHFe, FeOHFe и т.д. Смещение максимума поглощения в сторону меньших волновых чисел в образце связано с более высоким содержанием катионов Mg и, соответственно, более существенным вкладом полосы AlOHMg.

В области деформационных колебаний Si-O наблюдается характерный триплет 522 (523) (Si-O-Al), 471 и 429(430) см⁻¹. Полоса при 915(930) см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям AlOHAl. Интенсивная полоса при 1045 (1039) см⁻¹ отвечает валентным колебаниям Si-O. Полосы при 800, 779, 696 см⁻¹ соответствуют примеси кварца. Полосы при 3400 и 1630 см⁻¹ отвечают валентным колебаниям молекул воды.

Преобразование структуры монтмориллонита при воздействии азотной кислоты

Изменения, которые происходят со структурой монтмориллонита при воздействии растворов концентрированной кислоты, хорошо прослеживаются по данным рентгеновской дифракции (рис. 1). Положение базального отражения (001) таганского монтмориллонита (Mt-T) несколько варьирует в неориентированных и ориентированных образцах (12.9–13.9 Å), что свидетельствует о неоднородном составе и возможном присутствии нескольких разновидностей смектитов с разным составом поглощенного комплекса и, вероятно, некоторыми отличиями в составе октаэдрических сеток (Zakusin et al., 2016; Krupskaya et al., 2017), о чем упоминалось выше. В результате обработки раствором

13М азотной кислоты в течение 1 часа положение d (001) незначительно смещается до 12.7–12.5 Å, рефлекс становится ровным и принимает форму, близкую к гауссовому нормальному распределению. При воздействии азотной кислоты на монтмориллонит Дашковского месторождения изменения в положении и интенсивности рефлекса (001) гораздо сильнее проявлены: при воздействии в течение 1 часа рефлекс смещается с 14.4 до 12.6 Å, а в результате воздействия в течение 5 часов рефлекс (001) становится низким и размытым, хотя положения своего больше не меняет.

С результатом воздействия кислоты на структуру монтмориллонита происходит так называемая автотрансформация (Bergaya et al., 1994; Lambert, Poncelet, 1997; Čičel et al., Komadel, 1994; Barshad, Foscolos, 1970), в результате которой наблюдается замещение протонами (H⁺) межслоевых катионов (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), что проявляется на рентгенодифракционных картинах в виде смещения базального отражения (001) в сторону уменьшения значения межплоскостных расстояний до порядка 12.5–13.5 Å (Timofeeva et al., 2015a, b; Krupskaya et al., 2017). В случае изучения воздействия кислоты на Na-формы монтмориллонитов изменения на рентгеновских дифракционных картинах в положении базальных отражений сохраняются малозаметными по сравнению с Ca-Mg-формами монтмориллонитов.

Изменения в положении небазальных отражений практически не проявляются при воздействии кислоты, однако увеличение уширения рефлексов, ослабление базальных рефлексов и усиление небазальных, в особенности полосы дифракции hk в области 4.4 Å, свидетельствуют об общем увеличении дефектности структуры и дисперсности частиц монтмориллонита в результате длительного воздействия 13М HNO₃, что отмечалось ранее по данным изучения методами просвечивающей электронной микроскопии (Zakusin et al., 2015; Krupskaya et al., 2017).

В ходе обработки раствором концентрированной азотной кислоты происходит значительное изменение химического состава бентонитовых глин (табл. 1): уменьшение количества Na, Mg, Ca, Fe, Al, увеличение Si. Из изменений минерального состава можно упомянуть только растворение карбонатов, что фиксируется по данным рентгеновской дифракции, таким образом, все основные изменения химического со-

става бентонитовых глин обусловлены изменениями в составе и строении монтмориллонита. Al преимущественно связан с октаэдрическими позициями монтмориллонита, и скорость его вымывания различается для таганского и дашковского бентонитов, в которых содержание Al_2O_3 уменьшается с 16.3 до 7.8% и с 18.1 до 17.8% соответственно. Потеря октаэдрических катионов приводит к снижению заряда слоя. Учитывая, что вымывание октаэдрических катионов из структуры монтмориллонита Таганского месторождения происходит более интенсивно, можно ожидать также и более значимые изменения в адсорбционных свойствах, которые в свою очередь обусловлены в первую очередь зарядом слоя. Подавляющая часть Si ассоциирована преимущественно с тетраэдрическими позициями. Содержание SiO_2 остается практически на том же уровне в дашковском бентоните (58.3–62.9%) и значительно увеличивается в таганском бентоните (61.6–80.9%). Подобное увеличение SiO_2 может быть связано с частичной деструкцией 2:1 слоя монтмориллонита и осаждением аморфного кремнезема на поверхности частиц.

Подавляющая часть Na, Ca и частично Mg и Fe входят в состав поглощенного комплекса смектитов, и снижение их содержания обусловлено вымыванием катионов из межслоя и частичным его протонированием – замещением ионами оксония (Tyagi et al., 2006; Rhodes et al., 1994). В то же время часть K приурочена к межслоевому пространству иллитов, и крайне низкая скорость его вымывания прослеживается по слабому изменению содержания K_2O в порошке дашковского бентонита при обработке азотной кислотой в течение 1 и 5 часов. На рентгеновских дифракционных картинах видно, что интенсивность и уширение рефлекса 001 иллита также не изменяется в ходе обработки кислотой.

Как было показано ранее многочисленными исследованиями, метод инфракрасной спектроскопии является одним из наиболее чувствительных при изучении структурных преобразований слоистых силикатов, происходящих под воздействием растворов неорганических кислот (Komadel et al., 1990, 1996, 2006). В первую очередь на инфракрасных спектрах после обработки растворами кислот проявляется снижение интенсивности полос, отвечающих присутствию Fe, Mg в октаэдрических сетках за счет их вымывания при обработке неорганическими кислотами (Timofeeva et al., 2015, 2016). Вследствие

вымывания октаэдрических катионов увеличивается число позиций OH-групп, над которыми не располагаются межслоевые катионы, что приводит к усилению связи OH (Besson, Drits, 1997; Zviagina et al., 2004) и, соответственно, к повышению интенсивности полосы поглощения $AlOHAl$ при 3654 см^{-1} (рис. 3). Накопление свободного кремнезема за счет разрушения тетраэдрических сеток отчетливо прослеживается по смещению полосы Si-O до значений $\sim 1082(3)\text{ см}^{-1}$ и появлению полосы $1064(5)\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют аморфному Si-O (Madejova, Komadel, 2001).

Таким образом, ИК-спектроскопические исследования показали, что монтмориллониты месторождения Таганское более чувствительны к кислотному воздействию, что обусловлено особенностями его катионного состава. Повышенная устойчивость монтмориллонитов месторождения Дашковское к термохимическому воздействию может быть связана с наличием примеси иллита и/или присутствием иллитовых межслоев в структуре монтмориллонита. Ранними исследованиями (Jozefaciuk, 2002; Jozefaciuk, Bowanko, 2002) и нашими экспериментальными работами было показано, что иллит и каолинит наиболее устойчивы к кислотному воздействию. Дополнительную устойчивость к термохимическому воздействию бентонитов Дашковского месторождения придает, вероятно, присутствие органического вещества. Работами исследователей в области органо-минеральных взаимодействий показано, что органическое вещество может создавать пленки на поверхности глинистых частиц (Mergelov et al., 2018 и др.), что, вероятно, и происходит в образцах природного Дашковского бентонита (содержание $C_{\text{орг}}=0.7\%$, в то время для как для других изученных бентонитовых глин $C_{\text{орг}}\leq 0.05\%$). Поверхностные органические пленки в данном случае могут придавать дополнительную устойчивость к термохимическому воздействию.

Характер взаимодействия частиц природного и кислотномодифицированного монтмориллонита

Структурные элементы в глинистых породах часто имеют микронный и субмикронный размер, поэтому единственным методом, позволяющим непосредственно наблюдать микроструктуру таких пород, является растровая электронная микроскопия (Осипов, Соколов, 2013). Изучение микростроения позволяет

получить детальную информацию о размере, форме, взаимоотношении и степени ориентации структурных элементов (пор и частиц), слагающих глинистые породы. Эти параметры микростроения вместе с их составом определяют особенности физических, физико-химических и физико-механических свойств, и, соответственно, могут использоваться при соз-

дании модели формирования и преобразования свойств глинистых пород и бентонитовых барьеров в частности. Исследование процессов структурообразования глинистых осадков (суспензий) показало, что в результате коагуляции глинистых суспензий формируется первичная коагуляционная структура глинистой породы, характеризующаяся присутствием между струк-

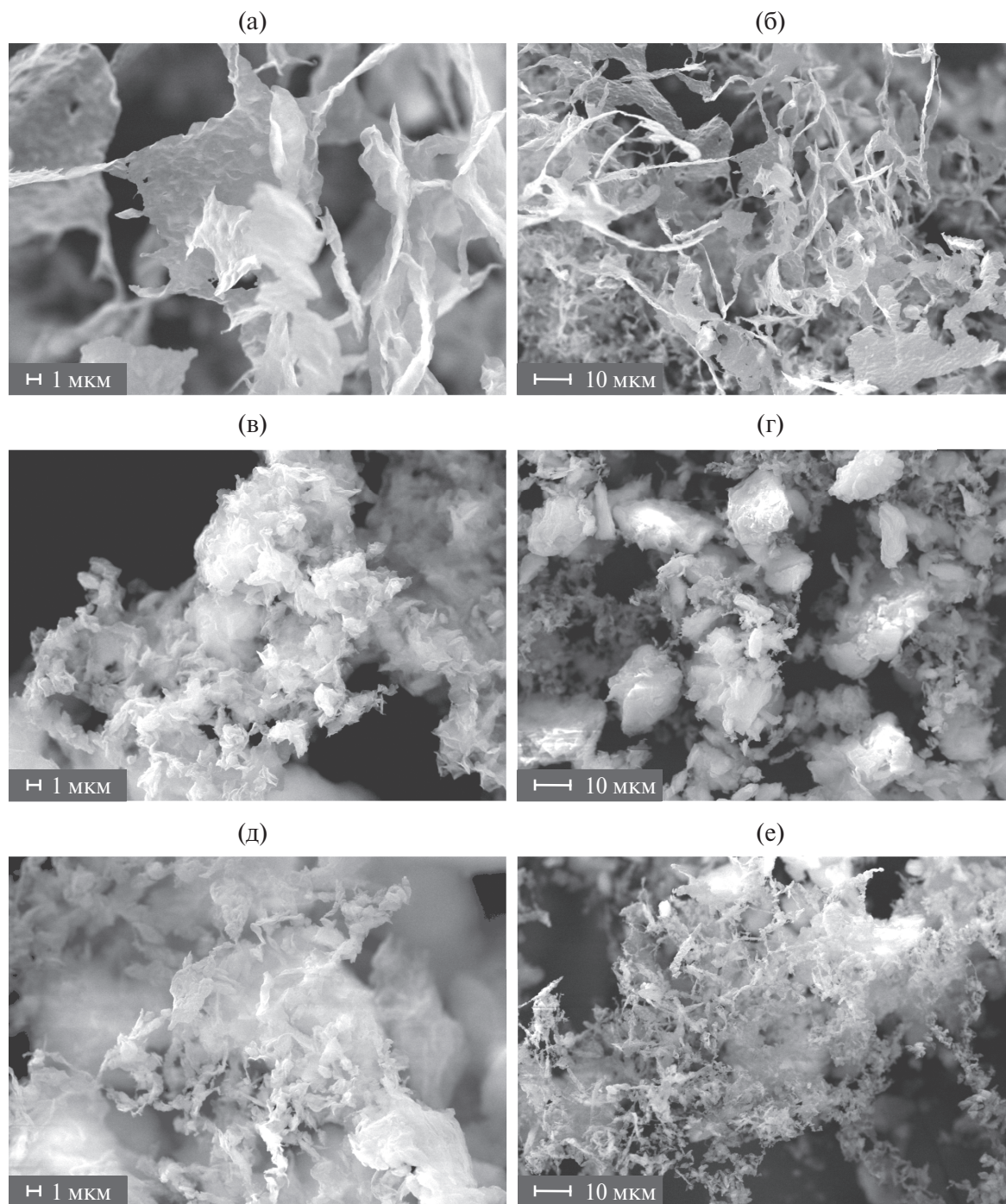


Рис. 3. Преобразование взаимодействия агрегатов частиц монтмориллонита Таганского месторождения в природном состоянии (а, б) в ходе термохимической обработки азотной кислоты в течение 1 часа (в, г) и 5 часов (д, е).

турными элементами дальних и ближних коагуляционных контактов (Осипов, Соколов, 2013). Процесс коагуляции и формирование микроstructures образующихся глинистых осадков в основном определяются минеральным составом и размерами частиц, а также особенностями дисперсионной среды.

На рис. 3 (а, б) приведены изображения микростроения суспензий образцов бентонитовой глины Таганского месторождения в природном состоянии, где отчетливо видны тонкие микроагрегаты листообразной формы диаметром от 3–5 до 10–20 мкм, которые объединяются в единую рыхлую ажурную крупночешуйстую микроstructure с помощью тонких лентообразных

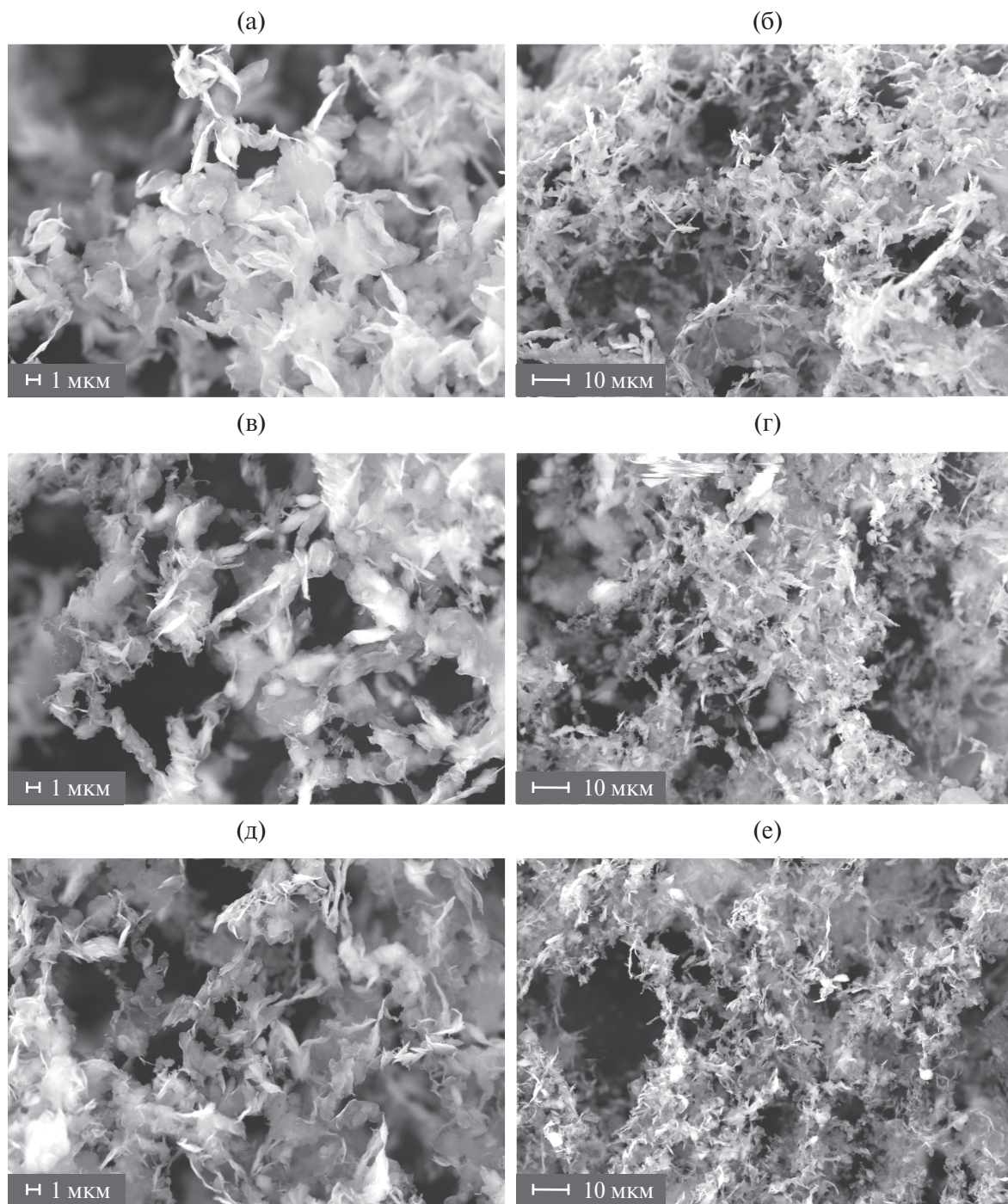


Рис. 4. Преобразование взаимодействия агрегатов частиц монтмориллонита Дашковского месторождения в природном состоянии (а, б) в ходе термохимической обработки азотной кислоты в течение 1 часа (в, г) и 5 часов (д, е).

микроагрегатов шириной 1–3 мкм и длиной до 30 мкм. Это происходит потому, что преобладающим типом взаимодействия между отдельными частицами и образующимися из них микроагрегатами являются контакты по принципу скол-скол и базис-базис (van Olphen, 1963; Lagaly, Ziesmer, 2003), что и приводит к формированию очень тонких микроагрегатов.

Микростроение осадка суспензии глинистых частиц бентонитовой глины Дашковского месторождения в природном состоянии показаны на рис. 4 (а, б), где отчетливо прослеживаются не только ультрамикроагрегаты размерами до 1–2 мкм, но и отдельные частицы меньших размеров с характерной листообразной морфологией. При этом формируется ячеистая микроструктура с меньшим размером ячеек, чем у таганского бентонита. Взаимодействие ультрамикроагрегатов и отдельных частиц происходит по принципу базис-скол и базис-базис, при этом взаимодействий по типу базис-скол, видимо, больше, что характеризует природные бентониты хорошими коллоидными свойствами (Lagaly, Ziesmer, 2003).

В результате кислотной обработки монтмориллонитов Таганского месторождения происходит уменьшение заряда частиц, поджатие (уменьшение толщины) двойного электрического слоя и частичное растворение частиц монтмориллонита, что хорошо видно и по микроморфологии осадка суспензии (рис. 3 в-е). В отличие от природного состояния, после воздействия кислоты микроструктура осадка сложена объемными микроагрегатами, образующимися из-за изменения типа взаимодействия между частицами и их ультрамикроагрегатами. Начинают преобладать контакты по типу базис-скол и базис-базис. Причем после 1 часа воздействия азотной кислоты частицы монтмориллонита сохраняют природную форму, а также способность коагулировать и объединяться в ультрамикроагрегаты размером 1–3 мкм и более крупные микроагрегаты — 10–20 мкм. После 5 часов воздействия азотной кислоты микростроение осадка становится хаотичным, практически отсутствуют глинистые частицы природной листообразной формы, на поверхности микроагрегатов отчетливо видны следы химического растворения.

Кислотная обработка монтмориллонитов Дашковского месторождения в течение 1 часа приводит к уменьшению толщины гидратных оболочек вокруг частиц и формированию более

плотных микроагрегатов по сравнению с природными образцами. Тип контактов между микроагрегатами и общий вид микроструктуры (рис. 4 в-г) при этом практически не изменяются. После 5 часов воздействия 13М азотной кислоты микроморфология осадка глинистых частиц бентонитовых глин Дашковского месторождения изменяется схожим образом с аналогичными изменениями у бентонитов Таганского месторождения. Микростроение становится более хаотичным, между ультрамикроагрегатами ухудшается связанность и уменьшается размер отдельных видимых структурных элементов. Однако стоит заметить, что в целом характер взаимодействия частиц после длительной кислотной обработки монтмориллонитов Дашковского месторождения меняется незначительно, что говорит о более высокой стабильности этих бентонитов к термохимическому воздействию.

Изменение поверхностных и адсорбционных свойств природных и кислотномодифицированных бентонитов

Изменения физико-химических свойств бентонитовых глин при обработке растворами неорганических кислот, наблюдаемые различными авторами (Kheok, Lim, 1982; Zakusin et al., 2015; Tomic et al., 2011; Krupskaya et al., 2017), являются результатом структурных преобразований монтмориллонита. В результате воздействия растворов неорганических кислот происходит закономерное изменение химического состава глин (табл. 1), описанное выше. Протонирование пары связей Al в октаэдрах переводит его из 6-координационного в 4-координационный (He et al., 2002), что вместе с уменьшением количества октаэдрических катионов приводит к модифицированию октаэдрических и тетраэдрических сеток, появлению микропор. Изменения в наложении слоев и микроморфологии частиц продуцируют формирование мезопор (Rhodes, Brown, 1994; Kumar et al., 1995). Таким образом, происходит увеличение удельной поверхности, продемонстрированное в таблице 3. Увеличение размеров порового пространства при этом может приводить к увеличению сорбции на поверхности частиц крупных катионов, например Cs, что отражается на увеличении показателя максимальной сорбции Cs (A_{max}). Предельные значения, описывающие понятия «микропоры», «мезопоры» и «макропоры», могут отличаться в различных классификациях, разработанных для разных областей знаний. В инженерной

Таблица 3. Показатели физико-химических свойств природных и кислотно-модифицированных бентонитовых глин (бентониты месторождений: Mt-T – Таганское, Mt-D – Дашковское)

Показатель	Mt-T			Mt-D			
Время воздействия	-	1 час	5 часов	-	1 час	5 часов	
Гигроскопическая влажность, W _g , %	9.2	22.5	23.6	8.6	6.4	6	
Емкость катионного обмена, ЕКО, мг-экв/100г	85	26	19	44	34	31	
Значение максимальной адсорбции по ¹³³ Cs	82.5	-	35.4	52.7	-	19.1	
Площадь удельной поверхности, S _{ВЕТ} , м ² /г	110	125	280	64	80	135	
Поверхность пор, S, м ² /г	микропор	62 (57 %)	91 (73 %)	172 (61 %)	11 (17 %)	37 (46 %)	56 (42 %)
	мезо- и макропор	48	35	108	53	43	79
Объем пор, см ³ /г	0.11	0.11	0.3	0.1	0.11	0.19	
Объем микропор, см ³ /г	0.03	0.05	0.1	0.01	0.02	0.04	

геологии размеры мезопор находятся в диапазоне от 10 до 1000 мкм, микропор — от 0.1 до 10 мкм (Сергеев и др., 1983). Занимаясь детальными морфометрическими исследованиями микроструктур грунтов различного состава, В.И. Осипов и В.Н. Соколов (2013) детализировали предложенную ранее классификацию пор, подразделив микропоры на тонкие (0.1–10 мкм), мелкие (1–10 мкм) и крупные (10–100 мкм) и предложив нижнюю границу макропор в 100 мкм.

В других отраслях знаний существуют иные классификации пор по размерам. Так, международным Союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) было рекомендовано разделение пор по размерам (IUPAC..., 1972; Rouquerol et al., 1997; Карнаузов, 1999) на макропоры (50 нм), мезопоры (2 до 50 нм) и микропоры (до 2 нм). Последние условно подразделяют на тонкие ультрамикропоры (менее 0,7 нм) и супермикропоры, имеющие промежуточный размер между ультрамикро- и мезопорами.

Фактически все размеры пор в монтмориллонитах, о которых идет речь при модификации структуры и которые преимущественно участвуют в адсорбции, не превышают 6–9 нм для мезопор и 1–3 нм для микропор. Средний

измеренный размер пор в природных и модифицированных монтмориллонитах составляет порядка 5 нм, что соответствует межчастичным порам, согласно В.И. Осипову и В.Н. Соколову (2013). В то же время кислотная обработка, как было показано выше, приводит к появлению пор в структуре слоя (микропор) за счет частичного вымывания октаэдрических катионов, протонирования ОН-групп и изменения координации Al³⁺, что не приводит к увеличению среднего размера пор, но способствует увеличению общего объема пор (табл. 2).

В работах, посвященных кислотной обработке природных бентонитовых глин, много внимания уделено вопросам активации – улучшению свойств модифицированных глин по сравнению с исходными глинами (Kheok, Lim, 1982; Morgan et al., 1985; Tomić et al., 2011; Тучкова, Тюпина, 2011). В ходе проведенных экспериментов наблюдается закономерное увеличение площади удельной поверхности (табл. 2). Как ранее указывалось, модификация монтмориллонита Таганского месторождения происходит интенсивнее, чем Дашковского. S_{ВЕТ} для таганского бентонита увеличивается со 110 до 280 м²/г, для дашковского – с 64 до 135 м²/г. В том же направлении происходит рост величин поверхности

микропор — с 62 до 172 м²/г для Мт-Т и с 53 до 79 м²/г для Мт-Д. При этом доля поверхности микропор для бентонитов Дашковского месторождения в целом сохраняется ниже, чем для бентонитов таганского бентонита, что объясняется разрушением крупных агрегатов и микроагрегатов с последующим уменьшением среднего размера частиц (ультрамикроагрегатов) без существенных преобразований структуры монтмориллонита. Небольшое снижение заряда при вымывании октаэдрических катионов способствует изменению взаимодействия частиц, которое также способствует уменьшению размера частиц (ультрамикроагрегатов) и увеличению удельной поверхности.

Емкость катионного обмена уменьшается в образцах таганского бентонита с 84 до 19 мг·экв/100 г (потеря ЕКО составляет 78%), в образцах дашковского бентонита — с 44 до 31 мг·экв/100 г (потеря всего 29% от природного значения). Подобное уменьшение ЕКО при обработке растворами неорганических кислот (например, HCl и H₂SO₄) описывалось и другими исследователями (Tomić et al., 2011). Емкость катионного обмена бентонита определяется не только содержанием монтмориллонита, но и особенностями его строения. В результате кислотной обработки происходит снижение заряда слоя за счет потери октаэдрических катионов, что и приводит к уменьшению емкости катионного обмена. Кроме того, кремнезем, появившийся после деструкции тетраэдрических сеток, может оседать на поверхности частиц монтмориллонита и дополнительно снижать обменную емкость. Вымывание катионов из межслоевых и октаэдрических позиций приводит к модифицированию заряда слоя и частиц в целом, что в свою очередь воздействует на взаимодействие отдельных частиц между собой. Разрушение крупных агрегатов, перестройка более мелких агрегатов, формирование шагреновой поверхности и появление микропор на месте октаэдрических сеток приводит к увеличению общего размера пор и величины удельной поверхности.

Изменение адсорбции катионов цезия при кислотной обработке

Адсорбция катионов Cs происходит на поверхности частиц монтмориллонита, и величина максимальной адсорбции Cs закономерно уменьшается при обработке растворами азотной кислоты с 82.5 мг·экв/100 г до 35.4 мг·экв/100 г

и с 52.7 до 19.1 мг·экв/100 г для Мт-Т и Мт-Д бентонита соответственно. Потери в адсорбции Cs составляют 57 и 64% соответственно, что меньше, чем величина убывания ЕКО. Вероятно, это обусловлено более сильным закреплением Cs в структуре межслоевого пространства монтмориллонитов по сравнению с другими катионами (Крупская и др., 2016).

Для адсорбции большинства катионов (в том числе цезия) частицами монтмориллонита существует три потенциально возможных позиции: 1) на поверхности частиц в лунках тетраэдрических колец и микропорах, 2) на боковых гранях и 3) в межслоевом пространстве. На поверхности частиц монтмориллонита и в микропорах размером до 6 нм образуется сложный водный комплекс диффузного слоя, состоящий из трех слоев воды толщиной 0,3; 0,6 и 0,9 нм (3, 6, 9 Å), координированных с адсорбированными катионами (Churakov, 2013). Поведение катионов в этом случае зависит от особенностей комплексообразования катион–вода. Так, расстояние Na–H₂O составляет около 0,24 нм (2,35 Å), а Cs–H₂O — 0,31 нм (3,07 Å), и, соответственно, молекулы воды комплекса на поверхности Cs-монтмориллонита будут отличаться большей мобильностью (Churakov, 2013), а катион Cs будет в целом хуже удерживаться в адсорбированном состоянии на поверхности монтмориллонита и легче вовлекаться в обменные процессы. Вместе с тем частичная локализация заряда слоя в тетраэдрических сетках обеспечивает более сильное удержание катионов в адсорбированном состоянии на поверхности частиц монтмориллонита. При этом наибольшее количество цезия адсорбируется в межслоевом пространстве монтмориллонитов (Sutton, Sposito, 2001; Ngouana, Kalinichev, 2014) и таким образом может изолироваться от дальнейшего вовлечения в миграцию. Однако значение максимальной адсорбции катиона Cs определяется в первую очередь емкостью катионного обмена, которая в свою очередь зависит от величины заряда и его преимущественной локализации в октаэдрических сетках. При этом появление даже небольшой доли тетраэдрического заряда в монтмориллонитах Дашковского месторождения приводит к увеличению адсорбции радионуклида ¹³⁷Cs, что показано экспериментально (Krupskaya et al., 2016).

При увеличении концентрации электролита в растворе нитрата цезия толщина диффузного

слоя уменьшается, а также изменяется заряд слоя за счет частичного погашения тетраэдрического заряда при взаимодействии Cs-O_{тетр.} При насыщении монтмориллонитов как Таганского, так и Дашковского месторождений катионами Cs с концентрацией 500 мг/л, по всей видимости, происходит почти полная потеря заряда

базальных поверхностей ультрамикрoагрегатов и микрoагрегатов, поэтому взаимодействие между ними происходит по типу скол-скол, что и определяет характер микростроения осадка их суспензий. Микростроение осадка суспензии (рис. 5 а,б) таганских бентонитов представляет собой объемную сетку из пересекающихся

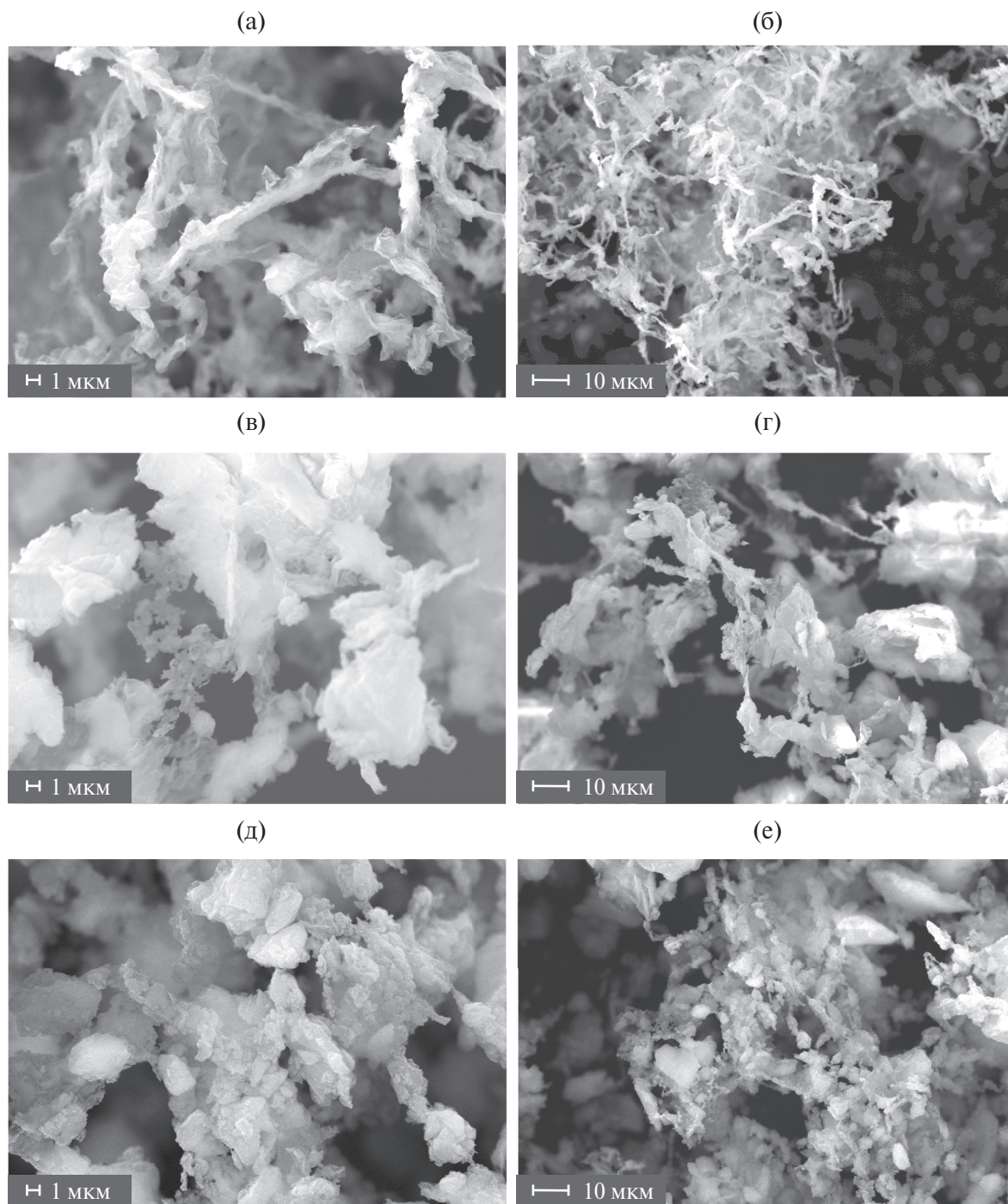


Рис. 5. Взаимодействие агрегатов частиц Cs-монтмориллонита Таганского месторождения: (а, б) – природные глины, концентрация Cs – 500 мг/л; (в, г) – природные глины, концентрация Cs – 1000 мг/л; (д, е) – обработка 13М HNO₃ в течение 5 часов, концентрация Cs – 1000 мг/л.

удлиненных (лентообразных) микроагрегатов шириной 1–3 мкм и длиной до 30 мкм. Микростроение осадка суспензии (рис. 6 а,б) из Cs дашковских бентонитовых глин имеет схожий вид, однако хаотичная сетка состоит из собранных в вытянутые цепочки листообразных и объемных ультрамикроагрегатов размером от

2 до 5–8 мкм. При увеличении концентрации катионов Cs до 1000 мг/л происходит увеличение размеров микроагрегатов (за счет большей коагуляции) и при большей потере поверхностного заряда. Микростроение осадка суспензии таких бентонитов характеризуется хаотичным расположением плохо связанных друг с другом

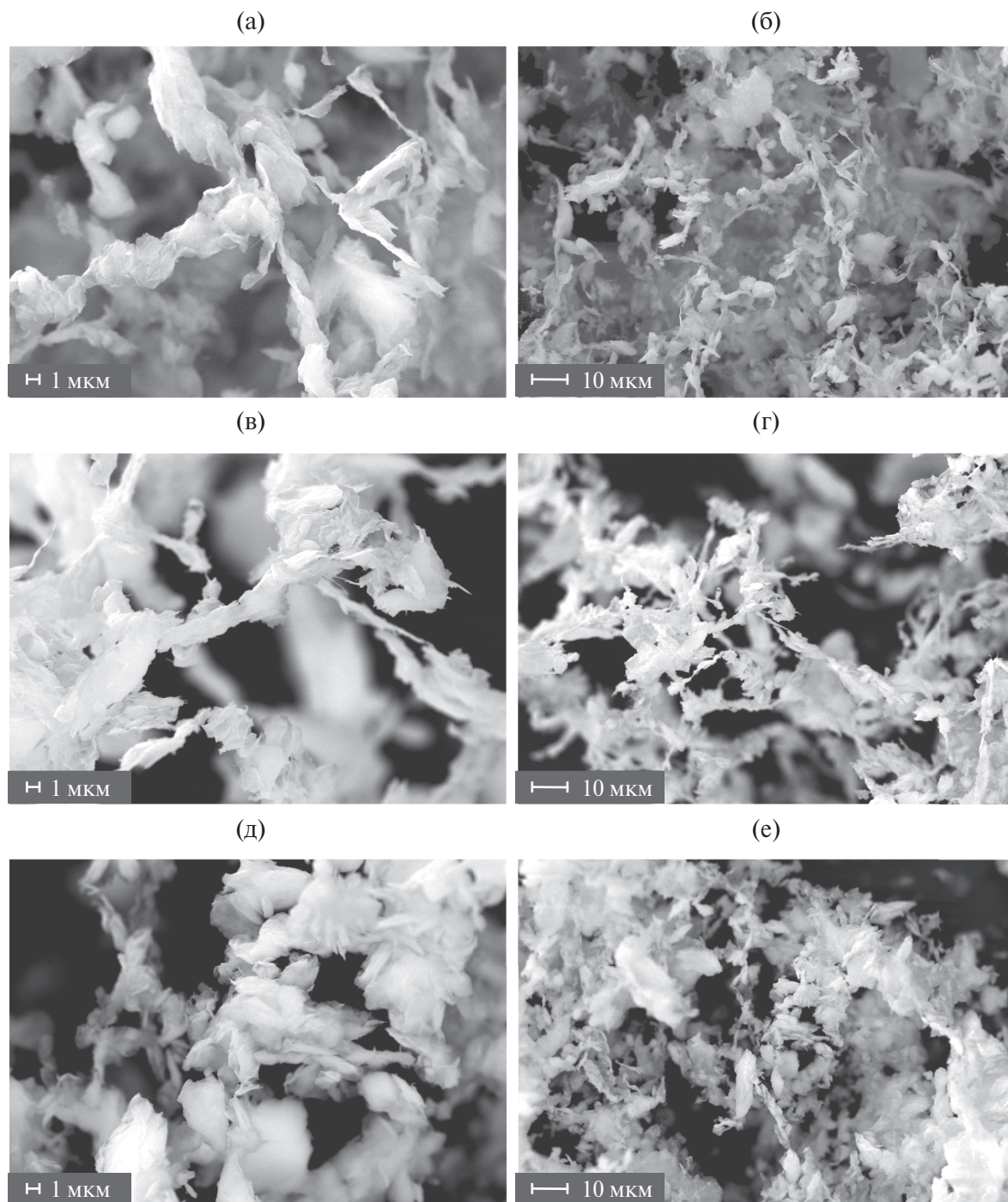


Рис. 6. Взаимодействие агрегатов частиц Cs-монтмориллонита Дашковского месторождения: (а, б) – природные глины, концентрация Cs – 500 мг/л; (в, г) – природные глины, концентрация Cs – 1000 мг/л; (д, е) – обработка 13М HNO₃ в течение 5 часов, концентрация Cs – 1000 мг/л.

микроагрегатов различного размера. При этом в осадке таганских бентонитов (рис. 5 в,г) преобладают объемные изометричные микроагрегаты размером от 1 до 40 мкм, а для осадков из дашковских бентонитов (рис. 6 в,г) характерны удлиненные пластинчатые (потерявшие характерную для монтмориллонита листообразную форму) и отдельные объемные (с контактами базис-базис) микроагрегаты размером от 3 до 10 мкм. При насыщении катионами Cs при концентрации 1000 мг/л предварительно обработанных кислотой монтмориллонитов наблюдаются усиление коагуляции за счет уменьшения гидратных пленок вследствие большей концентрации электролита и частичного растворения, слипание отдельных частиц монтмориллонита по типу взаимодействия базис-базис и образование крупных микроагрегатов размерами до 5 мкм, которые в свою очередь взаимодействуют по типу базис-базис и базис-скол, образуя однородную, но более плотную ячеистую микроструктуру (рис. 5 и 6, д,е).

Микростроение осадка суспензии Cs-монтмориллонита Таганского месторождения после кислотной обработки (рис. 5 д,е) характеризуется практически полным изменением первичного облика глинистых частиц и полной потерей связности между микроагрегатами. Микроструктура сложена мелкими (0,5–1 мкм) пластинчатыми частицами, контактирующими друг с другом по типу базис-базис и объединяющихся в изометричные объемные микроагрегаты размером 2–4 мкм. Это объясняется разрушением слоистой микроструктуры монтмориллонита, происходящей за счет полного замещения межслоевых катионов на катионы Cs и дополнительным воздействием азотной кислоты. Осадок суспензии Cs-монтмориллонита Дашковского месторождения после кислотной обработки (рис. 6 д,е) отличается частичным сохранением связности и первичного облика частиц монтмориллонита. Микроструктура сложена крупными анизометричными объемными микроагрегатами размером от 1 до 10 мкм, состоящими из пластинчатых глинистых частиц с неровными, иногда изогнутыми краями, и контактирующими друг с другом по типу базис-базис. Микроагрегаты взаимодействуют друг с другом по типу базис-базис и базис-скол, образуя однородную, но более плотную ячеистую микроструктуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований по преобразованию состава, структуры и свойств бентонитов месторождений Таганское и Дашковское было выявлено, что в результате воздействия растворов азотной кислоты происходит модификация 2:1 слоя монтмориллонитов и состава поглощенного комплекса. Вымывание катионов из октаэдрических позиций (Al, Fe, Mg), частичное протонирование ОН-групп приводят к преобразованию октаэдрических сеток, изменению взаимодействия между собой октаэдрических и тетраэдрических сеток, то есть в целом к модификации слоев 2:1 монтмориллонита. Вымывание межслоевых катионов (Ca, Mg, Na) происходит частично за счет снижения заряда слоя, частично за счет замещения их ионами оксония.

Модификация слоя происходит интенсивнее в монтмориллонитах с более высоким содержанием октаэдрических алюминия и железа (Таганское месторождение) и слабее проявлена в монтмориллонитах с повышенным содержанием магния (Дашковское месторождение). Дополнительную защиту к сохранению стабильности структуры монтмориллонита Дашковского месторождения оказывает органическое вещество.

Снижение заряда слоя в связи с вымыванием октаэдрических катионов способствует уменьшению емкости катионного обмена и изменению характера взаимодействия частиц монтмориллонита друг с другом. Создание особой пористой структуры обеспечивает значительное увеличение удельной поверхности бентонитов после длительной обработки кислотой. Снижение адсорбции Cs при кислотной обработке менее выражено по сравнению со снижением величин ЕКО, что объясняется относительно прочным закреплением его в структуре монтмориллонитов.

Описанные результаты по преобразованию состава, структуры и свойств бентонитовых глин при термохимическом воздействии демонстрируют, что даже при подобных катастрофических воздействиях (13М HNO₃, 90°C, 5 часов) бентониты Таганского и Дашковского месторождений сохраняют значительную часть своих полезных свойств. При этом глины Дашковского месторождения показали более высокую устойчивость к термохимическому воздействию.

Модификация структурных и адсорбционных характеристик в ходе кислотного воздействия может быть использована для моделирования поведения свойств инженерных барьеров в течение длительного времени их эксплуатации при захоронении радиоактивных и промышленных отходов.

Благодарности

Авторы признательны коллегам, помогавших на разных стадиях выполнения исследования: ведущему инженеру МГУ имени М.В. Ломоносова С.А. Гариной (проведение исследований методом рентгеновской дифракции), научному сотруднику аналитического отдела ФБГУ «ВИМС» А.М. Зыбинскому (анализ состава поглощенного комплекса).

Источник финансирования

Экспериментальные исследования частично выполнены на оборудовании, приобретенном за счет Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова (рентгеновский дифрактометр *Ultima-IV*, *Rigaku* и сканирующий электронный микроскоп *Carl Zeiss, LEO 1450VP*). Работы выполнены при поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 16-17-10270.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 21283-93. Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена.
- Горбунов Н.И., Цюрупа И.Г., Шурыгина Е.А. (1952) Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах (под ред. Тюрина И.В. Горбунова Н.И.). М.: Издательство академии наук СССР, 188 с.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. (1990) Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные минералы. М.: Наука, 214 с.
- Карнаухов А.П. (1999) Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. — Новосибирск: Наука, 470 с.
- Крупская В.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А., Чернов М.С. (2016) Особенности сорбции Cs в бентонитовых барьерных системах при захоронении твердых радиоактивных отходов. *Горный журнал* (2), 81–87.
- Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Петров В.А., Бычков А.В. (2008) Изоляция отработавших ядерных материалов: геологогеохимические основы. Т.5. Изменение окружающей среды и климата. М.: ИГЕМ РАН; ИФЗ РАН, 254 с.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Крупская В.В. (2013) Термохимическое из-

учение природного монтмориллонита. *Геохимия* (6), 541–551.

Ogorodova L. P., Kiseleva I. A., Melchakova L. V., Viga-sina M. F., Krupskaya V. V. (2013) Thermochemical study of natural montmorillonite. *Geochem. Int.* **51**(6), 484–494.

Осипов В.И., Соколов В.Н. (2013) Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС, 576 с.

Сергеев Е.М., Голодовская Г.А., Зиангиров Р.С. и др. (1983) Грунтоведение (изд. 4). М.: Изд-во МГУ, 386 с.

Сергеев В.И. (Ред.) (1992) Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ: Сб. науч. тр.: Изд-во МГУ, 168 с.

Тучкова А.И., Тюпина Е.А. (2011) Получение модифицированного бентонита для очистки вакуумных масел от ¹³⁷Cs. Перспективные материалы, специальный выпуск (10), 307–311.

Тюпина Е.А., Магомедбеков Э.П., Тучкова А.И., Тимеркаев В.Б. (2010) Сорбционная очистка жидких органических радиоактивных отходов от ¹³⁷Cs. Перспективные материалы, специальный выпуск (8), 329–333.

Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р., Дуплякин В.К. (2007) Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов. Российский химический журнал (*Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева*) **LI** (4), 69–74.

Adams J.M. (1987) Synthetic organic chemistry using pillared, cation-exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts—a review. *Applied Clay Science* **2**, 309–342.

Barshad, I., Foscolos, A.E. (1970) Factors affecting the rate of interchange reaction of adsorbed H⁺ on the 2:1 clay minerals. *Soil Science* **110**, 52–60.

Besson G. Drits V.A. (1997) Refined relationship between chemical composition of dioctahedral fine-dispersed mica minerals and their infrared spectra in the OH stretching region. Part II. The main factors affecting OH vibration and quantitative analysis. *Clay Clay Miner.* **45**, 170–183.

Bovey J., Jones W. (1995) Characterization of Al-pillared acid-activated clay catalysts. *J. Mater. Chem.* **5**, 2027–2035

Brindley G.W., Brown G. (1980) Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification. London: Mineralogical Society, 495.

Brown D.R. (1994) Review: clays as catalyst and reagent support. *Geologica Carpathica. Series Clays* **45**, 45–56.

Carrado K.A., Komadel P. (2009) Acid activation of bentonites and polymer-clay nanocomposites. *Elements* **5**, 111–116.

Churakov S.V. (2013) Mobility of Na and Cs on montmorillonite surface under partially saturated conditions. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 9816–9823.

- Čičel B., Komadel P. (1994) Structural formulae of layer silicates. In: Amonette J.E., Zelazny L.W. (Eds.), *Quantitative Methods in Soil Mineralogy*. Soil Science Society of America Soil Science Society of America. Miscellaneous Publication, Madison, WI, pp. 114–136.
- Doebelin N., Kleeberg R. (2015) Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *J. Appl. Crystallogr.* **48**, 1573–1580.
- Drits V.A., Besson G., Muller F. (1995) An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clay Clay Miner.* **43**(6), 718–731.
- Farmer V.C., Russell J.D. (1964) The infra-red spectra of layer silicates. *Spectrochimica Acta* **20**, 1149–1173.
- Frost R.L., Klopogge J.T., Ding Z. (2002) The Garfield and Uley nontronites – an infrared spectroscopic comparison. *Spectrochimica Acta, Part A* **58**. 1881–1894.
- Guggenheim S., Adams J. M., Bain D. C., Bergaya F., Brigatti M. F., Drits V. A., Formoso M. L. L., Galá N.E., Kogure T., Stanjek H. (2006) Summary of recommendations of nomenclature committees. Relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale Pour L'étude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clay Clay Miner.* **54**(6), 761–772.
- Gupalov T.A., Kudinov K.G., Jardine L.J., Williams J. (2005) Development of A Comprehensive Plan for Scientific Research, Exploration, and Design: Creation of An Underground Radioactive Waste Isolation Facility at The Nizhnekansky Rock Massif. Report was presented at the Waste Management 2005 Symposium Tucson AZ. February 27 – March 3, 2005, UCRL-CONF-206438, November 9, 2004.
- He H., Guo J.I., Xie X., Lin H., Li L. (2002) A microstructural study of acid-activated montmorillonite from Choushan, China. *Clay Minerals* **37**, 337–344.
- IUPAC Manual of Symbols and Terminology. Pure and Applied Chemistry (1972), **31**, 577.
- Jozefaciuk, G., Bowanko, G. (2002) Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals. *Clay Clay Miner.* **50**, 771–783.
- Kheok S.C., Lim E.E. (1982) Mechanism of palm oil bleaching by montmorillonites clay activated at various acid concentrations. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **59**, 129–131.
- Komadel P. (1999) Structure and chemical characteristics of modified clays. In: Misaalides P., Macášek F., Pinnavaia T.J., Colella C. (Eds.). *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*. The Netherlands: Kluwer, 3–18.
- Komadel P. (2003) Chemically modified smectites. *Clay Minerals* **38**, 127–138.
- Komadel P., Bujdak J., Madejova J., Sucha V., Elsass F. (1996) Effect of non-swelling layers on the dissolution of reduced-charge montmorillonite in hydrochloric acid. *Clay Minerals* **31**, 333–345.
- Komadel P., Madejova J. (2006) Acid activations of clay minerals. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.). *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science 1*. Amsterdam: Elsevier, 263–271.
- Komadel P., Schmidt D., Medejova J., Cícel J. (1990) Alteration of smectites by treatment with hydrochloric acid and sodium carbonate solutions. *Applied Clay Science* **5**, 113–122.
- Krupskaya V., Zakusin S., Tyupina E., Dorzhieva O., Zhukhlistov A., Belousov P., Timofeeva M. (2017) Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions. *Minerals* **7**(49), doi:10.3390/min7040049.
- Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Dorzhieva O.V., Chernov M.S., Tyupina E.A. (2016) The surface properties and cation adsorption of natural and acid-modified montmorillonites. *Proceedings from second workshop, final conference of the BELBaR project*. Berlin, 173–175.
- Kumar P., Jasra R.V., Bhat T.S.G. (1995) Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation. *Industrial & Engineering Chemistry* **34**, 1440–1448.
- Lagaly G., Ziesmer S. (2003) Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **100–102**, 105–128.
- Lambert J.-F., Poncelet G. (1997) Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations. *Topics in Catalysis* **4**, 43–56.
- Laverov N.P., Yudinsev S. V., Kochkin B.T., Malkovsky V.I. (2016) The Russian strategy of using crystalline rock as a repository for nuclear waste. *Elements* **12**, 253–256.
- Malkovsky V.I., Dikov Y.P., Asadulin E.E., Krupskaya V.V. (2012) Influence of host rocks on composition of colloid particles in groundwater at the Karachai Lake site. *Clay Minerals* **47**(3), 391–400.
- Mergelov N., Mueller C.W., Prater I., Shorkunov I., Dolgikh A., Zazovskaya E., Shishkov V., Krupskaya V., Abrosimov K., Cherkinsky A., Goryachkin S. (2018) Alteration of rocks by endolithic organisms is one of the pathways for the beginning of soils on Earth. *Scientific Reports* **8**(1), 3367. doi: 10.1038/s41598-018-21682-6.
- Modejova J., Komadel P. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clay Clay Miner.* **49**(5), 410–432.
- Modejova J., Komadel P. (2005) Information available from infrared spectra of the fine fractions of bentonites. The application of vibration spectroscopy to clay minerals and layered double hydroxides. CMS Workshop Lectures, Vol. 13, Klopogge J. T. (ed). Aurora, CO: The Clay Minerals Society, 65–98.
- Moore D. M., Reynolds R. C., Jr. (1997) X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd ed. Oxford University Press, 378.

- Morgan D.A., Shaw D.B., Sidebottom T.C., Soon T.C., Taylor R.S. (1985) The function of bleaching earth in the processing of palm, palm kernel and coconut oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **62**, 292–299.
- Ngouana B.F.W., Kalinichev A.G. (2014) Structural arrangements of isomorphic substitutions in smectites: Molecular simulation of the swelling properties, interlayer structure, and dynamics of hydrated cs-montmorillonite revisited with new clay models. *J. Physic. Chem.* **118**, 12758–12773.
- Novikova L., Belchinskaya L., Krupskaya V., Roessner F., Zhabin A. (2015) Effect of acid and alkaline treatment on physical-chemical properties of surface of natural glauconite. *Sorption and chromatographic processes* **15**, 730–740.
- Okada K., Arimitsu N., Kameshima Y., Nakajima A., MacKenzie K.J.D. (2006) Solid acidity of 2:1 type clay minerals activated by selective leaching. *Applied Clay Science* **31** (3-4), 185–193
- Pagano T., Sergio M., Glisenti L., Diano W., Grompone M.A. (2001) Use of pillared montmorillonites to eliminate chlorophyll from rice bran oil. *Ing. Quim.* **19**, 11–19.
- Post J.E., Bish D.L. (1989) Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. *Rev. Mineral. Geochem.* **20**, 277–308.
- Pusch R., Knutsson S., Al-Taie L., Mohammed M.H. (2012) Optimal ways of disposal of highly radioactive waste. *Natural Science* **4**, Special Issue, 906–918.
- Rhodes C.N., Brown D.R. (1994) Catalytic activity of acid-treated montmorillonite in polar and nonpolar reaction media. *Catalysis Letters* **24**, 285–291.
- Rouquerolt J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.H., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W., Unger K.K. (1994) Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem.* **66**, 1739–1758.
- Rybalchenko A., Pimenov M., Kostin P. (1998) Injection Disposal of Hazardous and Industrial Wastes, Scientific and Engineering Aspects. In: Deep Injection Disposal of Liquid Radioactive Waste in Russia. New York: Academic Press, 780.
- Rybalchenko A.I., Pimenov M.K., Kurochkin V.M., Kamnev E.N., Korotkevich V.M., Zubkov A.A., Khafizov R.R. (2005) Deep Injection Disposal of Liquid Radioactive Waste in Russia, 1963-2002: Results and Consequences. *Developments in Water Science* **52**, 13–19.
- Sellin P., Leupin O.X. (2013) The use of clay as an engineered barrier in radioactive-waste management – a review. *Clay Clay Miner.* **61**, № 6, 477–498.
- Sutton R., Sposito G. (2001) Molecular simulation of interlayer structure and dynamics in 12.4 Å Cs-smectite hydrates. *J. Colloid Interface Sci.* **237**, 174–184.
- Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069.
- Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Gil A., Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Volcho K.P., Vicente M.A. (2015a) Effect of structure and acidity of acid modified clay materials on synthesis of octahydro-2H-chromen-4-ol from vanillin and isopulegol. *J. Mol. Catal. A-Chem* **414**, 160–166.
- Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Krupskaya V.V., Gil A., Vicente M.A. (2017). Effect of nitric acid modification of montmorillonite clay on synthesis of sotketal from glycerol and acetone. *Catalysis Communications* **90**, 65–69.
- Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Volcho K.P., Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Gil A., Mikhailchenko O.S., Vicente M.A. (2016) Effect of acid modification of kaolin and metakaolin on Brønsted acidity and catalytic properties in the synthesis of octahydro-2H-chromen-4-ol from vanillin and isopulegol. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **414**, 160–166.
- Timofeeva M.N., Volcho K.P., Mikhailchenko O.S., Panchenko V.N., Krupskaya V.V., Tsybulya S.V., Gil A., Vicente M.A., Salakhutdinov N.F. (2015b) Synthesis of octahydro-2H-chromen-4-ol from vanillin and isopulegol over acid modified montmorillonite clays: Effect of acidity on the Prins cyclization. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **398**, 26–34.
- Ткач I., Komadel P., Muller D. (1994) Acid-treated montmorillonites – a study by ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR. *Clay Minerals* **29**, 11–19.
- Tokarev I.V., Rumynin V.G., Zubkov A.A., Pozdnyakov S.P., Polyakov V.A., Kuznetsov V.YU. (2009) Assessment of the long-term safety of radioactive waste disposal: 1. Paleoreconstruction of groundwater formation conditions. *Water Resources* **36** (2), 206–213.
- Tomić Z.P., Antić Mladenović S.B., Babić B.M., Poharc Logar V.A., Đorđević A.R., Cupać S.B. (2011) Modification of smectite structure by sulfuric acid and characteristics of the modified smectite. *Journal of Agricultural Sciences* **56** (1), 25–35
- Tyagi B., Chudasama C.D., Jasra R.V. (2006) Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochimica Acta, Part A* **64**, 273–278.
- Utkin S.S., Linge I.I. (2016) Decommissioning strategy for liquid low-level radioactive waste surface storage water reservoir. *J. Environ. Radioact.* doi: 10.1016/j.jenvrad.2016.11.011.
- van Olphen H. (1963) An introduction to clay colloid chemistry. New York: Wiley-Interscience, 301.
- Vicente M.A., Suárez Barrios, M., López González J.D., Bañares Muñoz M.A. (1996) Characterization, surface area, and porosity analyses of the solids obtained by acid leaching of a saponite. *Langmuir* **12**, 566–572.
- Wilson M.J. (2013) Rock-forming minerals. Sheet Silicates: Clays Minerals. London: The Geological Society, 724.

Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V., Zhukhlis-tov A.P., Tyupina E.A. (2015) Modification of adsorption properties of montmorillonite by the thermochemical treatment. *Sorption and chromatographic processes* **16** (6), 281–289.

Zubkov A.A., Balakhonov B.G., Sukhorukov V.A., Noskov M.D., Kessler A.G., Zhiganov A.N., Zakharova E.V., Dar-skaya E.N., Egorov G.F., Istomin A.D. (2005) Radionuclide

distribution in a sandstone injection zone in the course of acidic liquid radioactive waste disposal. *Developments in Water Science* **52**, 491–500.

Zviagina B.B., McCarty D.K., Srodon J., Drits V. (2004) Interpretation of infra-red spectra of dioctahedral smectites in the region of OH-stretching vibration. *Clay Clay Miner.* **52** (4), 399–410.

TRANSFORMATION OF THE MONTMORILLONITE STRUCTURE AND ITS ADSORPTION PROPERTIES DUE TO THE THERMOCHEMICAL TREATMENT

V. V Krupskaya^{a, b, *}, S. V. Zakusin^{a, b, **}, E.A. Tyupina^{c, d, ***}, O. V Dorzhieva^{e, ****}, M. S. Chernov^{b, *****}, Ya. V. Bychkova^{b, *****}

^a Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM) RAS
119017 Moscow, Staromonetny per., 35

^b Lomonosov Moscow State University, Geological Faculty
119991 Moscow, Leninskie gory, 1

^c D. Mendeleev University of Chemical-Technology of Russia
125047 Moscow, Miusskaya sq. 9

^d National Research Nuclear University "MEPhI"
115409, Moscow, Kashirskoe shosse, 31

^e Geological Institute, Russian Academy of Sciences (GIN RAS)
119017 Moscow, Pyzhevsky lane, 7;

e-mail: *krupskaya@ruclay.com; **zakusinsergey@gmail.com; ***tk1972@mail.ru;
****dorzhievaov@gmail.com; *****chernov@geol.msu.ru; *****yanab66@yandex.ru

Received: 20.02.2018

Received version received: 17.04.2018

Accepted: 08.05.2018

Complex studies revealed changes in the composition, structure, and properties of bentonite clays from the Taganskoye (Kazakhstan) and Dashkovskoe (Moscow region) deposits due to the thermochemical treatment. The leaching of cations from the interlayer and octahedral positions, protonation of the interlayer and OH-groups, leads to modification of the interlayer and 2:1 layer composition, which in turn contributes to significant changes in properties: -a decrease in the cation exchange capacity due to a decrease in the layer charge and increase in the specific surface due to destruction and partial amorphization. Bentonites from the Dashkovskoye deposit demonstrated higher resistance to thermochemical treatment than the bentonites from the Taganskoye deposit due to the protecting effect of the organic matter. Results of the work showed that even after quite intensive thermochemical treatment (13M HNO₃, 90 °C, 5 hours), bentonite clays retain a significant part of the adsorption capacity.

Keywords: engineered barriers, bentonite clays, thermochemical treatment, montmorillonite, Taganskoye and Dashkovskoye deposits

(For citation: Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina E.A., Dorzhieva O.V., Chernov M.S., Bychkova Ya.V. Transformation of the Montmorillonite Structure and its Adsorption Properties Due to the Thermochemical Treatment. *Geokhimiya*. 2019;64(3):300-319. DOI: 10.31857/S0016-7525643300-319)