

УДК 54
ББК 26.3
П99

Пятая Российская Школа по глинистым минералам "Argilla Studium-2017", Москва, 27 ноября – 01 декабря 2017 года. Материалы докладов. М.: ИГЕМ РАН, 2017. 209 с.

В сборнике представлены материалы Пятой Российской Школы по глинистым минералам "Argilla Studium-2017", 27 ноября – 01 декабря 2017 г., ИГЕМ РАН, Москва.

Издание представляет собой сборник материалов лекций ведущих российских и зарубежных ученых по различным вопросам изучения глинистых минералов, которые состоялись во время Пятой Российской Школы по глинистым минералам "Argilla Studium-2017". Материалы лекций посвящены вопросам классификации, идентификации глинистых минералов, смешанослойных образований, использованию методов рентгеновской дифракции, инфракрасной и мёссбауэровской спектроскопии, термического анализа, электронной микроскопии, изучению адсорбции и использованию глинистых минералов в системе инженерных барьеров для изоляции РАО, преобразованию в ходе воздействия техногенных процессов и др.

Материалы Школы ориентированы на геологов, химиков, технологов, специализирующихся на изучении глинистых минералов, студентов ВУЗов соответствующих специальностей и специалистов, желающих повысить уровень знаний в области изучения состава и строения глин, глинистых минералов и новых материалов, создаваемых на их основе.

ISBN 978-5-88918-051-7

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук (ИГЕМ РАН), 2017

© Российская группа по глинам и глинистым минералам, 2017

© Комиссия по глинистым минералам Российского минералогического общества, 2017

Круглый стол №1.

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА МАКСИМАЛЬНУЮ
АДСОРБЦИЮ ЦЕЗИЯ ПРИ ПРЕОБРАЗОВАНИИ
МОНТМОРИЛЛОНИТОВ В ХОДЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ
В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ИНЖЕНЕРНОГО БАРЬЕРА**

**Е.А. Тюпина^{1,2}, В.В. Крупская^{3,4}, С.В. Закусин^{3,4}, А.В.
Макаров¹**

Бентонитовые (монтмориллонитовые) глины обладают высокой адсорбционной и катионообменной способностью и могут быть использованы в инженерных изоляционных барьерах при захоронении РАО, однако в ходе эксплуатации захоронения бентонитовые глины могут испытывать термохимическое воздействие при разрушении контейнеров с РАО, которое может привести к изменению их структуры, свойств (Krupskaya et al., 2017), и сорбционной способности по отношению к радионуклидам.

В данной работе изучалось влияние различных факторов на максимальную адсорбцию цезия в ходе термокислотного воздействия на образцы бентонитовых глин месторождений Таганское (Казахстан) и Дашковское (Московская область).

Был проведен анализ основных характеристик природных и кислотно-модифицированных бентонитовых глин, таких как фракционный состав, поверхностные характеристики (площадь поверхности, объем и диаметр пор), микростроение.

Термохимическая обработка проводилась в растворе 13М азотной кислоты при температуре 90°C в течение 5 часов в соотношении твердой и жидкой фаз 1:6.

Размеры частиц определяли методом лазерной дифрактометрии на лазерном анализаторе частиц Analysette 22 NanoTec.

Определение поверхностных характеристик осуществляли на установке Quadrasorb SI/Kr. Адсорбцию проводили при температуре жидкого азота (77.35 K). Адсорбатом служил азот с чистотой 99.999%,

1 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ), Москва, tk1972@mail.ru

2 Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва

3 Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), Москва, krupskaya@rscclay.com

4 Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ им. М.В. Ломоносова), геологический факультет, Москва

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 в течение разного времени.

Изучение микростроения образцов проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega3 TESCAN.

На рисунке 1 представлены изотермы адсорбции цезия на природных и кислотно-активированных монтмориллонитах. Максимальная адсорбция по цезию для обоих бентонитов имеет высокое значение и снижается при термохимической активации, при этом общее количество сорбированного цезия выше для монтмориллонита Таганского месторождения, который обладает более высокой емкостной способностью.

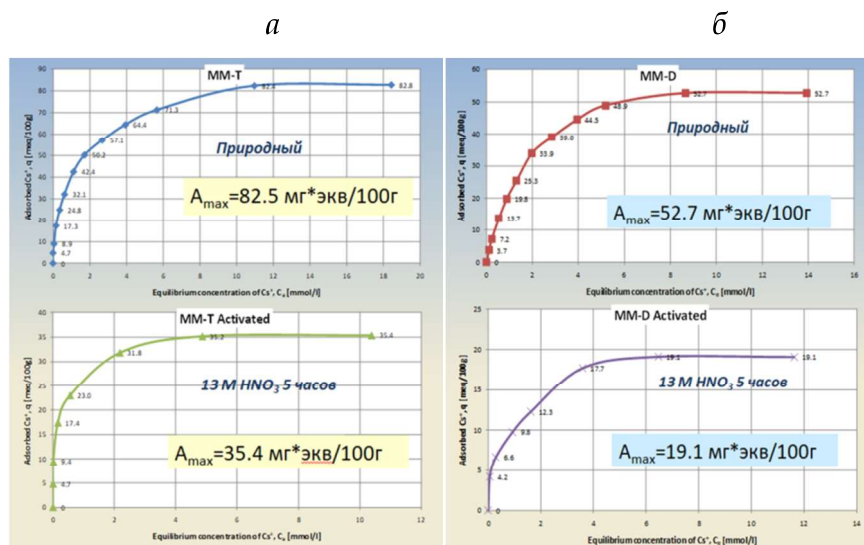


Рис. 1. Изотермы адсорбции цезия на природных и кислотно-активированных монтмориллонитах различных месторождений (а - Таганское, б - Дашковское)

Проведенные исследования фракционного состава природных и кислотно-модифицированных бентонитовых глин методом лазерной дифракции, показали, что в результате термохимического воздействия происходит значительное укрупнение размеров агрегатов (рис. 2).

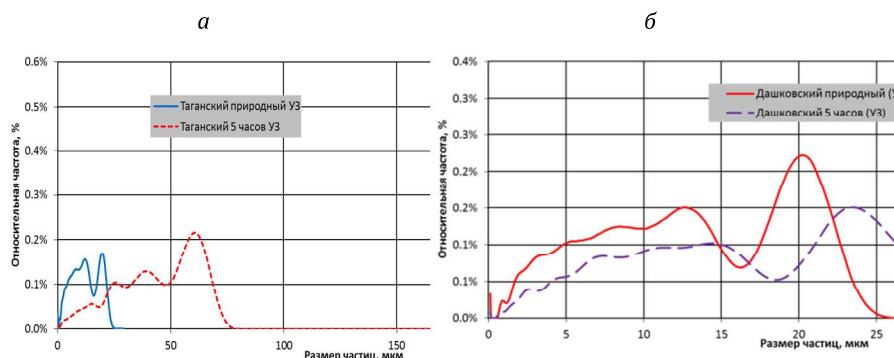


Рис. 2. Закономерности изменения размеров частиц природных и кислотно-активированных монтмориillonитов различных месторождений (а - Таганское, б - Дашковское)

Однако при кислотной активации параллельно происходит очищение поверхности монтмориillonита и увеличение видимых макропор, что приводит к увеличению микропористости (рис. 3) и, как следствие к увеличению площади поверхности ($S_{уд}$), что полностью подтверждается данными по поверхностным свойствам (табл. 1).

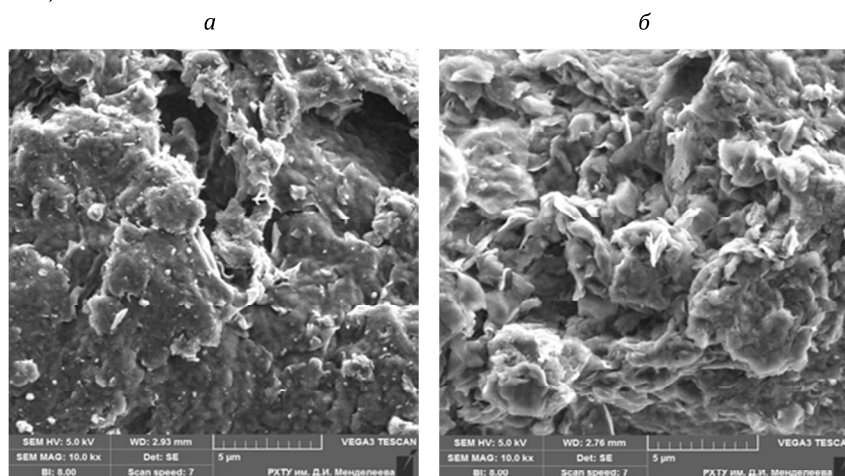


Рис. 3. Изменение структуры бентонита месторождения Таганское при активации азотной кислотой: а – исходный, б – 5 часов

Таблица 1. Поверхностные характеристики бентонитов Таганского и Дашковского месторождений исходных и обработанных кислотой

№	Образец	Суд, м ² /г	Vпор, см ³ /г	dпор, нм (мода)
1	Таг исх	110	0,107	1,56
2	5 часов кисл	280	0,298	3,78
3	Дашк исх	64	0,098	3,66
4	5 часов кисл	135	0,187	4,89

Как видно из таблицы 1 распределение пор как на исходном образце Таганского месторождения, так и на исходном образце Дашковского месторождения смещено в сторону меньших значений, практически к порогу микропористости 2 нм (1,56 нм-средний размер пор) для Таганского бентонита и в область 3-4 нм для Дашковского бентонита (3,66 нм-средний размер пор). При обработке же концентрированной азотной кислотой в течение 5-ти часов, как говорилось выше, происходит активное вымывание катионов из структуры монтмориллонита и разрушение его структуры, что влечет за собой смещение диаграммы распределения размера пор в область больших значений, при этом средний размер пор возрастает незначительно до 4-5 нм, а общий объем пор существенно: для бентонита Таганского месторождения практически в 3 раза (со 0,107 см³/г до 0,298 см³/г), для бентонита Дашковского месторождения в 2 раза (с 0,098 см³/г до 0,187 см³/г).

Такое количественное соотношение возрастания общего объема пор говорит, о меньшей устойчивости бентонита Таганского месторождения к агрессивному воздействию среды и на более полное его разрушение под воздействием температуры и концентрированной азотной кислоты, при этом максимальная адсорбция цезия остается выше для монтмориллонита Таганского месторождения, который обладает более высокой емкостной способностью.

Таким образом, проведенные исследования наглядно показывают, что, несмотря на существенное увеличение объема пор и площади удельной поверхности при термохимическом воздействии, преимущественное влияние на максимальную адсорбцию цезия оказывает разрушение структуры бентонита, связанное с вымыванием обменных катионов из межслойного пространства и тетраэдрических и октаэдрических катионов из решетки [Krupskaya. V. et al., 2017].

Однако даже после очень агрессивного воздействия, которое не будет достигаться в местах изоляции радиоактивных отходов,

монтмориillonиты сохраняют свою способность к адсорбции катионов, в том числе Cs, на очень высоком уровне. Такие значения адсорбции подавляющего числа радионуклидов не могут быть достигнуты при использовании других изоляционных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 16-17-10270 «Стабильность буферных свойств бентонитовых барьерных систем при их эксплуатации для изоляции захоронений радиоактивных отходов».

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