

УДК 249.02

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2025-64-5-69-83

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ В МОДЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Иван Аркадьевич Морозов¹✉, Виктория Валерьевна Крупская²,
Татьяна Александровна Королева³, Борис Владимирович Покидько⁴,
Сергей Вячеславович Закусин⁵

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия; ivan.morozov@yandex.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-1310-8892>

² Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; krupskaya@ruclay.com, <https://orcid.org/0000-0002-6127-748X>

³ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия; tanakoro@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0002-8169-7673>

⁴ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия; pokidko2000@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9199-6621>

⁵ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; zakusinsergey@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2420-5388>

Аннотация. Бентонитовые глины широко применяются в различных отраслях промышленности, в том числе при утилизации радиоактивных отходов в качестве компонентов инженерных барьеров безопасности. В работе освещены результаты экспериментов по преобразованию бентонитов в условиях воздействия модельных растворов поровых вод кристаллического массива, а также по взаимодействию с другими компонентами барьеров (сталь, бетон). Проведенные экспериментальные и аналитические работы позволили выявить тенденции преобразований бентонитов, и особенности трансформационных изменений в структуре смектитов при контактных взаимодействиях с материалами инженерных барьеров безопасности (сталь и бетон). Результаты могут быть использованы при обосновании долгосрочной безопасности геологического захоронения радиоактивных отходов на участке недр «Енисейский», Красноярский край.

Ключевые слова: бентонит, смектит, геологическое захоронение радиоактивных отходов, инженерные барьеры безопасности, сталь, бетон

Для цитирования: Морозов И.А., Крупская В.В., Королева Т.А., Покидько Б.В., Закусин С.В. Преобразование бентонитовых глин инженерных барьеров безопасности в модельных условиях // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2025. № 5. С. 69–83.

TRANSFORMATION OF BENTONITE ENGINEERED BARRIERS SYSTEM IN MODEL CONDITIONS

Ivan A. Morozov¹✉, Viktoriya V. Krupskaya², Tatiana A. Koroleva³,
Boris V. Pokidko⁴, Sergey V. Zakusin⁵

¹ Institute of Geology of Ore Deposits RAS, Moscow, Russia; ivan.morozov@yandex.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-1310-8892>

² Institute of Geology of Ore Deposits RAS; Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; krupskaya@ruclay.com, <https://orcid.org/0000-0002-6127-748X>

³ Institute of Geology of Ore Deposits RAS, Moscow, Russia; tanakoro@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0002-8169-7673>

⁴ Institute of Geology of Ore Deposits RAS, Moscow, Russia; pokidko2000@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9199-6621>

⁵ Institute of Geology of Ore Deposits RAS; Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; zakusinsergey@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2420-5388>

Abstract. Bentonite clays are widely used in various industries, including in the disposal of radioactive waste as components of engineered barriers system. The paper highlights the results of experiments on the transformation of bentonites under the influence of model solutions of pore waters of a crystalline massif, as well as on interaction with other components of barriers (steel, concrete). The experimental and analytical work carried out made it possible to identify trends in bentonite transformations, and features of transformational changes in the structure of smectites during contact interactions with materials of engineered barriers system (steel and concrete). The results can be used to substantiate the long-term safety of the deep geological disposal of radioactive waste at the Yeniseisky site, Krasnoyarsk region.

Keywords: bentonite, smectite, deep geological disposal of radioactive waste, engineered barrier system, steel, concrete

For citation: Morozov I.A., Krupskaya V.V., Koroleva T.A., Pokidko B.V., Zakusin S.V. Transformation of bentonite engineered barriers system in model conditions. *Moscow University Geol. Bull.* 2025; 5: 69–83. (In Russ.).

Введение. Глинистые материалы обладают большим спектром свойств, что позволяет широко их применять в различных отраслях, в том числе в области ядерной энергетики в части создания инженерных барьеров безопасности (ИББ) при захоронении радиоактивных отходов (РАО). В настоящий момент, в Российской Федерации, в рамках реализации Федеральной целевой программы «Ядерная и радиационная безопасность» осуществляются проекты по выводу из эксплуатации ядерно- и радиационно-опасных объектов, а также разработка концепции пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) в кристаллических породах на участке недр «Енисейский» в Красноярском крае [Дорофеев и др., 2017; Ильина и др., 2019; Крупская и др., 2018, 2020, 2023].

Безопасность захоронения обеспечивается благодаря принципу многобарьерности, реализуемому посредством создания системы инженерных барьеров (СИБ), которая включает в себя такие элементы, как иммобилизирующая радионуклиды матрица, упаковка для захоронения (контейнер), в которую помещается матрица с РАО, и глинистые материалы, размещаемые в пространстве между контейнерами и стенками выработки (буферный слой), материалы обратного заполнения туннелей и др. Эффективность обеспечения различными компонентами СИБ накладываемых на них функций безопасности обуславливается эволюцией их свойств в течение длительного срока. При этом взаимодействие компонентов СИБ друг с другом может в значительной степени сказаться на изменении изолирующих свойств в долгосрочной перспективе.

Глинистый материал, размещаемый в пространстве между контейнерами с РАО и стенками горных выработок (рис. 1) должен ограничить доступ подземных вод к ВАО, создать условия, при которых массообмен между ВАО 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 ВАО, запечатать открытые трещины и крупные поры в горных породах за счет высокой набухаемости, отвести тепло от ВАО в окружающую геологическую среду [Крупская и др., 2020; Богатов и др., 2023; Вознесенский и др., 2024].

Полным набором требуемых характеристик обладают бентонитовые глины, основным (> 60–70 %) порообразующим компонентом которых являются диоктаэдрические смектиты (минералы ряда монтмориллонит-бейделит) [Guggenheim et al., 2006; Koroleva et al., 2024; Белоусов, Крупская, 2019; Дриц, Коссовская, 1990]. В качестве примесных компонентов встречаются кварц, полевые шпаты, кальцит, редко пирит, другие сульфидные минералы и органическое вещество, а также другие глинистые минералы — каолинит, иллит, смешанослойные глинистые минералы, реже хлорит и вермикулит.

Смектиты представляют собой гидратированные алюмосиликаты, состоящие из двух тетраэдрических и расположенной между ними одной октаэдрической сетки, образующих слой 2:1. Благодаря изоморфным замещениям в составе октаэдрических и тетраэдрических сеток формируется отрицательный заряд слоя, который компенсируется межслоевыми катионами и обеспечивает высокие сорбционные свойства бентонитовых глин [Guggenheim et al., 2006; Дриц, Коссовская, 1990]. Для монтмориллонита характерна преимущественная локализация заряда в составе октаэдрических сеток, что приводит к высокой сорбции катионов и органических компонентов.

В ходе эксплуатации геологического захоронения в системе инженерных барьеров в буферной зоне развиваются процессы, которые включают коррозию металлических материалов контейнеров, воздействие повышенной температуры за счет радиоактивного распада, механическую эрозию материала бентонита на контакте со стенками выработки за счет размывания поровыми водами, генерацию газа (водорода за счет коррозии контейнеров, метана, сероводорода и др. за счет жизнедеятельности микробных сообществ), собственно микробную деятельность, которая может привести к изменению пористости компактированного бентонитового материала, воздействие ионизирующего излучения на материалы контейнеров и матрицу РАО, образование коллоидов и потенциальный коллоидный транспорт радионуклидов и др. Все эти процессы должны быть проанализированы для обоснования безопасности геологического захоронения РАО.

В ряде работ [Kaufhold, et al., 2013, 2021; Claret, et al., 2002; Dohrmann, et al., 2013; Svensson, et al., 2011] по результатам разномасштабных экспериментов с ИББ на основе глинистых материалов, описаны преобразования в минеральном составе бентонитов, их физико-механических, сорбционных и других свойств. Некоторые из этих преобразований, такие как растворение примесных минералов и связанная с ними газогенерация, изменение pH и окис-

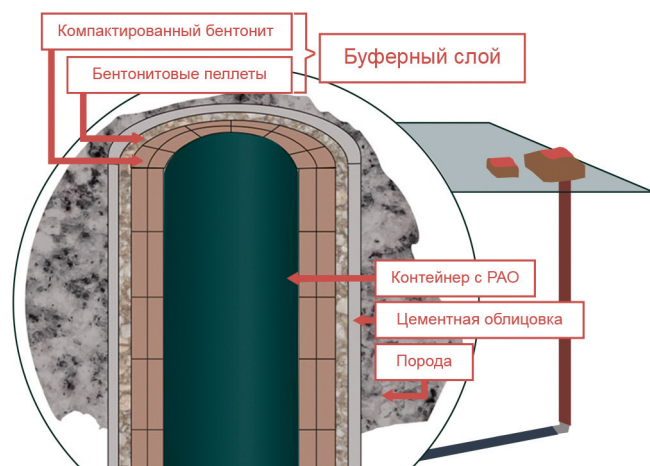


Рис. 1. Схема системы инженерных барьеров геологического захоронения радиоактивных отходов

лительно-восстановительных условий, микробная активность и т.д., могут играть решающую роль в обосновании выбора материала элементов СИБ. Несмотря на многочисленные работы, на настоящий момент по-прежнему остаются спорными механизмы и критерии возникновения тех или иных преобразований, несистематичность их проявления в различных экспериментах и бентонитах разного состава и генезиса и многие другие вопросы. При этом возможные изменения в составе бентонитов и в структуре смектитов влияют на обеспечение функций безопасности буферного материала.

Согласно исследованиям [Karnland, et al., 2007; Claret, et al., 2002; Bauer, et al., 2006; Cuevas, et al., 2007; Cuisinier, et al., 2008; Fernández, et al., 2010, 2014; García Calvo, et al., 2010; Kaufhold, Dohrmann, 2009, 2010, 2011; Savage, et al., 1992, 2010], смектит в щелочных условиях обладает меньшей устойчивостью, чем в нейтральных, и pH раствора играет в этом ключевую роль. Так, в ряде работ [Savage, et al., 2002, 2007, 2010] утверждается, что $pH \approx 12,5$, является граничным значением, выше которого химическая активность, а следовательно, скорость растворения смектита, резко повышаются.

Одним из потенциальных материалов контейнера с РАО является сталь Ст3. За счет не очень высокой коррозионной стойкости выходящие из нее продукты коррозии могут негативно сказываться на характеристиках глинистого буферного материала, находящегося на контакте с контейнером. Согласно имеющимся литературным данным [Fernández, et al., 2018; Wersin, et al., 2015; Kaufhold, et al., 2017, 2023; Cuevas, et al., 2017], процесс коррозии стали в присутствии бентонита может провоцировать появление новых железистых фаз, а также вызывать трансформационные изменения смектита из диоктаэдрического в триоктаэдрический, и даже приводить к образованию новых глинистых минералов, например, группы хлорита. Такие данные были получены в результате полномасштабных экспериментов в подземной исследовательской лаборатории (ПИЛ) в Швеции (проект Alternative Buffer Material) [Fernández, et al., 2022; Wersin, et al., 2015], также изменения смектитов наблюдались в экспериментах в ПИЛ Швейцарии (проект FEBEX) [Kaufhold, et al., 2018], где проходил самый длительный на данный момент полномасштабный эксперимент. Обобщая результаты полномасштабных экспериментов не всегда возможно выявить четкие тренды зависимости изменений в глинистом буферном слое от температуры и контактирующего материала (бетон или сталь). На границе, контактирующей со стальным нагревателем, наблюдалось увеличение общего содержания Mg [Kaufhold, et al., 2017; Svensson, 2015; Kaufhold, et al., 2018], что авторы связывают с инконгруэнтным растворением смектита при повышенных температурах. Однако специфика данного наблюдения заключается в том, что на контакте с нагревателем бентонит был уплотненный, что,

по-видимому, и позволило выделить данный эффект. В остальном результаты полномасштабных экспериментов соотносятся с результатами лабораторных экспериментов.

В связи с активизацией работ по выводу из эксплуатации ядерно- и радиационно-опасных объектов в рамках реализации Федеральной целевой программы «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016–2020 годы и на период до 2035 года» [Павлов и др., 2020, 2021, 2024; Крупская и др., 2018, 2020; Ильина и др., 2019] особое внимание уделяется вопросам устойчивости бентонитов в агрессивных средах, о чем будет сказано ниже, и в условиях воздействия ионизирующего излучения [Pusch, et al., 1992; Gu, et al., 2001; Мишанькин и др., 2023].

Вопросам преобразования бентонитов в присутствии растворов разного состава уделялось большое внимание специалистами различных организаций СССР и Российской Федерации, начиная со второй половины прошлого столетия [Злочевская, 1969; Тарасевич, Овчаренко, 1975; Брилинг и др., 1987; Злочевская и др., 1990]. В этих работах рассматриваются макроскопические изменения и изменения адсорбционных свойств и в меньшей степени касаются тонких структурных преобразований. Из-за большого интереса к бентонитам в роли противомиграционного буфера РАО, подавляющая часть исследований затрагивала сорбционные свойства бентонитов [Кулешова и др., 2017, 2023; Семенова и др., 2019, 2021; Semenkova и др., 2018, 2020; Verma и др., 2019], в том числе при кислотной [Krupskaya, et al., 2017; Timofeeva, et al., 2015; Закусин и др., 2015] и щелочной [Тучкова и др., 2012; Прядко и др., 2020] обработках глинистых материалов. Неоднократно предлагались варианты использования природных и модифицированных глинистых материалов для иммобилизации радиоактивных отходов [Сергеев и др., 2009; Лаверов и др., 2009]. Однако, в связи с тем, что активные работы по обоснованию безопасности захоронения РАО на территории Российской Федерации были начаты позже, чем за рубежом, не накоплено достаточного количества данных по преобразованию глинистых барьерных материалов в модельных условиях ПГЗРО, в том числе в присутствии других компонентов системы инженерных барьеров.

Таким образом, целью настоящего исследования являлось выявление закономерностей в изменении состава и свойств бентонита, а также изменение тонкого строения смектитов, в модельных условиях глубинного захоронения радиоактивных отходов с использованием модельных растворов поровых «вод» участка недр «Енисейский» и при взаимодействии с такими материалами барьеров безопасности, как бетон и сталь.

Подобные исследования для оценки эволюции бентонитов и преобразований смектитов месторождений России и Казахстана в модельных условиях

ПГЗРО в присутствии других компонентов инженерных барьеров (материалов стали и бетонов) проводятся впервые и представляют собой первый шаг в понимании поведения всей системы инженерных барьеров безопасности в условиях глубинного захоронения. Результаты экспериментов используются и будут использованы в дальнейшем для проведения геохимического и термодинамического моделирования на дальнюю перспективу.

Материалы и методы исследования. В качестве глинистых материалов были выбраны бентониты двух месторождений: 10-й Хутор (10Х, республика Хакасия, Россия) и Таганское (Т, Казахстан), являющиеся наиболее перспективными для создания глинистых барьеров безопасности ПГЗРО [Ильина и др., 2019; Крупская и др., 2018, 2023].

Особенности генезиса и геологического положения месторождений освещены в работах [Belousov, et al., 2021; Адрышев и др., 2003; Белоусов и др., 2017; Белоусов, Крупская, 2019; Сапаргалиев и др., 1999; Сапаргалиев, Кравченко, 2007].

Детальное описание исходных образцов бентонитов, включая данные рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии приведены в работах [Koroleva, et al., 2024; Krupskaya, et al., 2025].

Образцы бентонитов до и после экспериментов исследовались комплексом методов.

Для получения количественных данных о минеральном составе применялся полнопрофильный анализ методом Ритвельда по методике «Количественный рентгенодифракционный анализ (КРДА) горных пород, руд и материалов по методу Ритвельда» с использованием программы BGMN с графическим интерфейсом Profex [Doebelin, Kleeberg, 2015].

Определение химического состава образцов бентонита осуществлялось при помощи рентгенофлуоресцентного метода с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Axios mAX (PANalytical, Нидерланды).

ИК-спектры были получены на ИК-Фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum One (США) с детектором InGaAs, съемка производилась в средней области ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$). Предварительно были спрессованы KBr-таблетки (0,5 мг образца, 200 мг KBr), которые снимались как в исходном состоянии, так и после прогревания при 120 °C в течение суток.

Удельная площадь поверхности образцов бентонита изучалась при помощи адсорбции азота на анализаторе Quadrasorb SI/Kr (США). Расчет удельной площади поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) проводили методом БЭТ по начальному участку изотермы в диапазоне P/P_s от 0,05 до 0,30.

Изучение составов растворов осуществлялось методом оптико-эмиссионной спектроскопии на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 5110 (Agilent Technologies, Малайзия).

Значения емкости катионного обмена (ЕКО) измерялось по методу Cu-trien с использованием фотометра Эксперт-003 (Россия) [Методика..., 2022].

Определение состава обменного комплекса в смектитах проводилось при помощи вытеснения обменных катионов и последующего титрования растворов.

Термический анализ бентонитов проводился на синхронном термоанализаторе TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo, Швейцария).

Химическое состояние железа и положение его атомов в неэквивалентных кристаллографических позициях в структуре минерала исследовали методом мессбауэровской спектроскопии на спектрометре «СМБ-2201» в ИГД РАН (ЦКП «АИРИЗ»). Источником γ -излучения служил ^{57}Co в матрице Cr активностью 30 мКи. Съемка всех образцов производилась при комнатной температуре в интервале скоростей от -10 мм/с до $+10\text{ мм/с}$. Аппаратурная ширина линии в спектре эталонного $\alpha\text{-Fe}$ составляла $0,21\pm 0,01\text{ мм/с}$. Качество разложения спектра оценивалось при помощи критерия Пирсона (χ^2). Линии гамма-резонансного поглощения полученных спектров раскладывались на два или три дублета квадрупольного расщепления от октаэдрических катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Параметры дублетов для Fe^{3+} : химический сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$ варьирует в пределах $0,35\text{--}0,38\text{ мм/с}$, квадрупольное расщепление — в пределах $0,49\text{--}0,72\text{ мм/с}$. Параметры дублетов для Fe^{2+} : химический сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$ варьирует в пределах $1,09\text{--}1,16\text{ мм/с}$, квадрупольное расщепление — в пределах $2,54\text{--}2,69\text{ мм/с}$. Относительное количество Fe^{2+} и Fe^{3+} и заселенность ими подрешеток в структуре минерала определялись по соотношению интегральных интенсивностей соответствующих дублетов. Погрешность определения содержания Fe^{2+} и Fe^{3+} в подрешетках составляет не более 2%. Оценка интенсивности дублетов позволяла установить соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, которое варьирует от 0 до 0,30. Для примера на рис. 2 при-

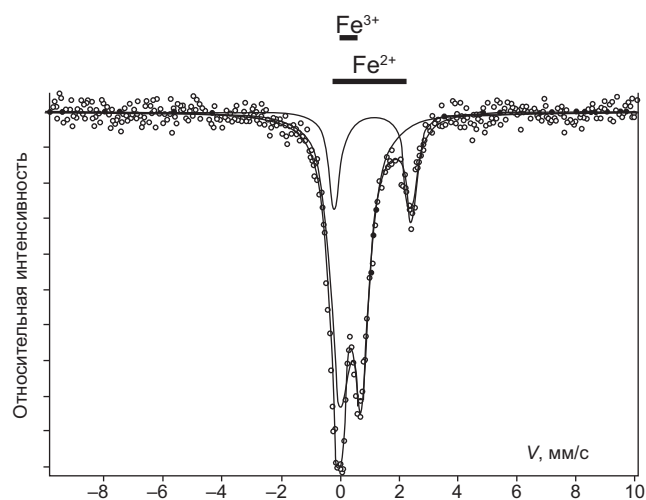


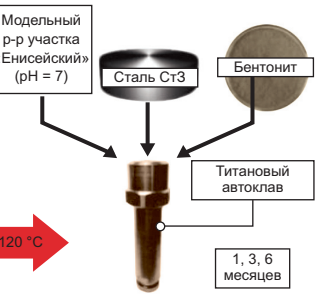


Рис. 2. Мессбауэровский спектр образца 10Х после трехмесячного взаимодействия со сталью и результаты его разложения ($\chi^2=0,8$)

Таблица 1

Схема проведения экспериментов по преобразованию бентонитов в модельных условиях

	Эксперимент № 1	Эксперимент № 2	Эксперимент № 3
Месторождения бентонита	10-й Хутор, Таганское	10-й Хутор	10-й Хутор, Таганское
Граничный материал ИББ	Нет	Бетон	Образцы стали Ст3 в виде плоских пластин
Соотношение раствор:бентонит (по массе)	10:1	5:1	10:1
Длительность	1, 3, 6 месяцев	1, 3 месяцев	1, 3, 6 месяцев
Температура	90 °С	90 °С	120 °С
Тип сосуда	Фторопластовый стакан	Фторопластовый стакан	Титановый автоклав
pH раствора	1, 7, 11	12,1 (выщелат бетона)	7
Тип раствора	Модельный раствор участка «Енисейский»	Выщелат бетона на основе модельного раствора участка «Енисейский»	Модельный раствор участка «Енисейский»
Схема эксперимента			

веден мессбауэровский спектр одного из образцов и результаты его разложения.

Расчет кристаллохимических формул смектитов является довольно дискуссионным, что отражено в ряде работ, например [Fernández, et al., 2022; Emmerich, 2013; Kaufhold, et al., 2011]. В данной работе был использован комплексный подход, который наилучшим образом позволяет описать особенности состава глинистых минералов и который включает в себя совокупность данных химического и минерального состава, инфракрасной и мессбауэровской спектроскопии [Krupskaya, et al., 2025].

Расчет структурных формул смектитов проводился на каждую половину формульной единицы с использованием приближения постоянного числа анионов — $O_{10}(OH)_2$ и приближения фиксированного октаэдрического заряда. Формула диоктаэдрического смектита использовалась согласно [Emmerich, 2013]:

$$Mn^+ \zeta [(Al, Fe^{3+})_{2-y} (Fe^{2+}Mg)_y]^{VI} [Si_{4-x} (Al)_x]^{IV} O_{10}(OH)_2,$$
 где Mn^+ — межслоевой катион, в основном Ca, Na, Mg; $\zeta = x + y$.

Вначале проводился количественный минеральный анализ методом рентгеновской дифракции, затем из результатов химического анализа вычитали примеси. Соотношение октаэдрических и тетраэдрических катионов оценивались по результатам рассмотрения инфракрасных спектров, соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} в октаэдрических сетках смектптов

рассчитывалось по данным мессбауэровской спектроскопии. Величина заряда, рассчитанного по кристаллохимической формуле, проверялась по данным определения ЕКО [Emmerich, 2013].

Экспериментальная часть. Было проведено три серии экспериментов по преобразованию бентонита в модельных условиях геологического захоронения (табл. 1): (№ 1) воздействие на бентонит модельных растворов, имитирующих поровых воды с различным pH при повышенной температуре; (№ 2) взаимодействие бентонита с продуктами выщелачивания бетонов; (№ 3) взаимодействие бентонита с материалами контейнера.

Во всех экспериментах был использован модельный раствор, имитирующий состав подземных вод на участке «Енисейский» [Morozov, et al., 2022] (табл. 2). Длительность экспериментов и соотношение компонентов представлены в табл. 1.

Эксперимент № 1 направлен на изучение изменения бентонитов в различных pH условиях при повышенной температуре (90 °С). Навеска образцов бентонитов массой 10 г заливалась 100 мл модельного раствора, герметично закрывалась во фторопластовом стакане и помещалась в термощкаф на 1, 3 и 6 месяцев. Для экспериментов длительностью 12 и более месяцев были использованы другие автоклавы, усовершенствованной конструкции и результаты будут рассмотрены в следующих работах. Для понижения и повышения pH в модельный раствор добавлялась, соответственно,

Таблица 2

Химический состав и pH растворов, используемых для экспериментов

Раствор	Содержание компонентов раствора, ммол/л									pH
	Na ⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	
Модельный раствор	0,887	–	–	0,115	0,495	1,22	2,56	0,495	0,887	7,3
Выщелат бетона	6,78	1,938·10 ⁻³	0,038	11,98	4,11·10 ⁻⁵	0,08034	–	–	–	12,1

соляная кислота и гидроксид натрия. Фактические значения pH для кислого раствора составили 1,1, для щелочного — 11,2.

Эксперимент при пониженных pH был нацелен на моделирование консервативного сценария развития событий. Воздействие растворов при низких значениях pH потенциально могут привести к наиболее пагубным изменениям в структуре смектитов [Krupskaya, et al., 2019; Белоусов, Крупская, 2019], что может сказаться на обеспечении долговременной безопасности объектов изоляции РАО. Эксперимент при повышенных pH имитировал условия щелочной среды в результате выщелачивания бетонов.

Эксперимент № 2 — по взаимодействию бентонита с бетоном был проведен в две стадии. На 1 этапе цилиндры из бетона марки ЦЕМ III/A 42.5 Н выщелачивались в течение 30 дней при температуре 90 °С в модельном растворе в статических условиях. Состав модельного раствора и pH после выщелачивания (далее «выщелат бетона») представлен в табл. 2. После процесса выщелачивания раствор отфильтровывался от крупных частиц с помощью обеззоленного фильтра (синяя лента). Изменения бетонов в ходе выщелачивания отражены в работе [Morozov, et al., 2022]. Затем полученный раствор заливался во фторопластовые стаканы с бентонитом в соотношении 5:1, герметично закрывался и также помещался в шкаф при температуре 90 °С.

Эксперимент № 3 по взаимодействию бентонита с образцами стали Ст3 в виде пластинок (площадь поверхности стали на 1 г бентонита составила 2 см²/г) проводился при температуре 120 °С в титановых автоклавах. Пластины стали Ст3 помещались в автоклавы с подготовленной суспензией бентонита на основе модельного раствора в том же соотношении 5:1, герметично закрывались и помещались в термошкаф на 1, 3 и 6 месяцев.

После завершения экспериментов проводилось разделение образца на твердую и жидкую фазы с помощью лабораторной центрифуги Sigma 3-16L. Все образцы бентонита после завершения экспериментов проходили очистку в диализных мешках в дистиллированной воде. Степень очистки контролировалась по величине pH и электропроводности воды, в которой находились диализные мешки с пробами из экспериментов.

Результаты и их обсуждение. Воздействие растворов с разным pH при повышенной температуре. В результате проведения экспериментов по воздействию модельных растворов различных pH

на бентониты было зафиксировано растворение карбонатов (табл. 3), что наблюдается по исчезновению примесных фаз кальцита и сидерита. Растворение происходит как вследствие повышенных температур эксперимента, так и при воздействии кислого раствора (при пониженных pH). Других значимых изменений в составе бентонитов не произошло за время эксперимента.

Анализ состава обменных катионов исходных образцов бентонитов обоих исследуемых месторождений и после эксперимента в течение шести месяцев показал снижение доли катионов натрия и увеличение доли щелочноземельных элементов (Ca, Mg) за счет обработки модельным раствором (табл. 1), что связано с ионным обменом в процессе эксперимента и согласуется с положениями базальных отражений смектитов на рентгеновских дифракционных картинах (рис. 3, а).

Величина емкости катионного обмена снижается с разной интенсивностью в зависимости от pH модельного раствора. В кислых условиях (табл. 4) в связи с протонированием активных центров поверхности кристаллитов смектита величина ЕКО снижается на 22,4 % для 10Х и на 17,2 % для Т. Взаимодействие с нейтральной и щелочной средами не привело к такому значительному падению ЕКО, однако было замечено, что для бентонита Т относительное падение ЕКО выше, чем для 10Х. Одной из причин снижения ЕКО в результате воздействия на них модельных растворов является замещение щелочных на преимущественно щелочноземельные катионы, которые в свою очередь труднее вытесняются. Кроме того, в результате длительного воздействия модельных растворов на образцы бентонита происходит растворение примесных минералов, а именно карбонатов, также в средах с высокими pH процессы растворения кремнезема протекают в большей степени, что приводит к его переосаждению на поверхности смектитов в виде нерастворимых фаз, затрудняя ионный обмен, подобное тому, что ранее наблюдалось при выщелачивании смектитов неорганическими кислотами [Krupskaya, et al., 2017].

Отсутствие значимых изменений в области отражений 060 смектитов и в других диагностических *hkl* областях отражает высокую стабильность глинистых минералов в условиях проводимых экспериментов. Не наблюдается образование как триоктаэдрических форм смектитов, так и других глинистых минералов, таких как иллит, хлорит и т.п.

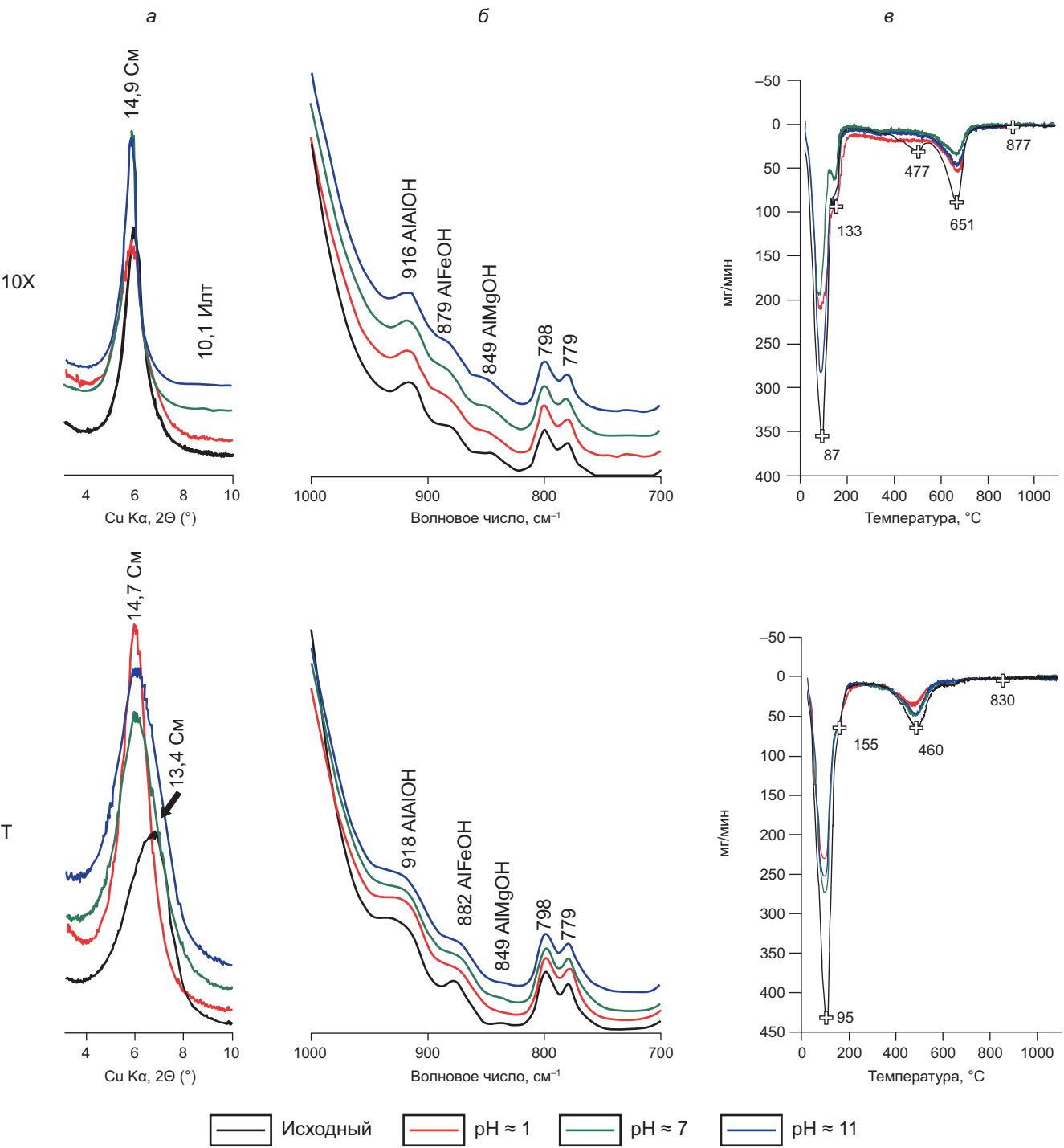


Рис. 3. Изменение характеристик бентонитов 10-й Хутор (10X) и Таганское (Т) при взаимодействии с модельными растворами: а — фрагменты рентгеновских дифракционных картин, б — фрагменты области ИК-спектров; в — кривые дифференциального термogrавиметрического анализа

По результатам ИК-спектроскопии (области спектров, в которых зафиксированы изменения, показаны крупным планом) (рис. 3, б) наблюдается снижение интенсивности полос поглощения Al-Fe-OH и Al-Mg-OH, что может говорить о некотором выщелачивании ионов железа и магния из октаэдрических сеток, что коррелирует с результатами химического анализа (табл. 4). Данные изменения в равной степени проявляются во всех образцах, вне зависимости от pH раствора.

Наблюдаемые изменения поверхностных свойств бентонитов в ходе экспериментов по воздействию модельных растворов разного pH (табл. 4) приводят к небольшому увеличению величины удельной поверхности бентонита 10X в щелочных условиях при том, что средний размер пор уменьшается с 6 нм в исходном состоянии до 3,8 и 4,6 нм в нейтральных и щелочных условиях, соответственно. Воздействие кислых растворов не привело к изменению поверхностных свойств данного бентонита.

Таблица 3

Изменение минерального и химического составов образцов в результате экспериментов (масс. %)

Эксперимент	Минеральный состав										
	Образец	Смектит	Каолинит	Иллит	Хлорит	Кварц	КППШ	Плагиоклаз	Анаказ	Кальцит	Сидерит
Исходные	10-й Хутор	68,7	1,4	3,9	0,8	11,6	5,7	4,8	0,7	1,7	0,7
	Таганское	74,7	–	–	–	15,6	–*	7,5	0,7	1,5	–
№1	10-й Хутор										
	pH	1,1	68,6	0,8	3,2	1,6	12,7	6,3	5,8	1,0	–
		7,3	67,9	1,1	3,2	0,8	12,3	7,4	6,4	0,9	–
		11,2	67,9	1,0	3,5	1,0	12,5	8,1	5,2	0,8	–
	Таганское										
	pH	1,1	72,3	–	–	–	18,7	–*	8,1	0,9	–
		7,3	74,2	–	–	–	16,3	–*	8,6	0,9	–
		11,2	73,8	–	–	–	17,1	–*	8,4	0,7	–
№2	10-й Хутор										
	1 месяц	69,5	1,2	4,2	1,0	11,3	5,1	6,2	0,6	0,9	–
	3 месяца	69,0	1,2	4,9	1,1	10,6	5,2	6,3	0,7	1,0	–
№3	10-й Хутор										
	6 месяцев	68,8	1,0	4,7	1,0	11,1	6,9	4,4	0,7	1,4	–
	Таганское										
	6 месяцев	65,8	–	–	–	22,2	–*	10,8	1,2	–	–
Эксперимент	Химический состав										
	Образец	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	
Исходные	10-й Хутор	1,13	3,20	19,66	67,09	1,17	2,40	0,86	0,06	4,26	
	Таганское	1,89	3,54	18,19	67,71	0,16	1,35	0,82	0,09	6,21	
№1	10-й Хутор										
	pH 1,1	0,87	3,03	20,02	67,38	1,14	2,04	0,92	0,04	4,13	
	pH 7,3	0,58	3,10	20,11	67,17	1,10	2,33	0,92	0,05	4,19	
	pH 11,2	0,62	3,11	19,87	67,25	1,19	2,42	0,91	0,06	4,17	
	Таганское										
	pH 1,1	0,13	3,27	18,88	69,02	0,14	1,07	0,90	0,08	6,29	
	pH 7,3	1,11	3,47	18,52	67,82	0,21	1,49	0,90	0,08	6,16	
	pH 11,2	1,32	3,45	18,35	67,87	0,21	1,42	0,89	0,09	6,14	
№2	10-й Хутор										
	1 месяц	1,04	3,05	19,81	66,77	1,45	2,72	0,81		4,13	
	3 месяца	1,20	3,03	19,56	66,4	1,49	2,72	0,84		4,10	
№3	10-й Хутор										
	6 месяцев	0,55	2,98	18,90	67,74	1,14	2,03	0,70		5,89	
	Таганское										
	6 месяцев	1,65	3,42	17,81	69,06	0,16	1,17	0,66		5,97	

При этом изменения в характеристиках поверхности бентонита Т гораздо более ярко проявлены и фиксируются по увеличению удельной поверхности во всем диапазоне pH, увеличению объема пор в кислых и щелочных условиях. Средний размер пор остается почти постоянным и остается на очень низком уровне, составляя 1,3–1,4 нм.

Описанные изменения в кислых условиях связаны с частичной деструкцией смектитов (более развито в бентонитах Т), разрушения крупных агрегатов

(характерно для 10Х) и растворением карбонатов. В нейтральных и щелочных условиях также происходит частичная деструкция смектитовых минералов, растворение и переосаждение карбонатов и аморфного кремнезема. Еще одной причиной роста удельной поверхности может являться перестройка коллоидной структуры агрегатов в растворе с формированием более пористой структуры агрегатов при удалении влаги.

Важным наблюдением является тот факт, что при всех условиях экспериментов бентонит ме-

Таблица 4

Состав обменных катионов, емкость катионного обмена, поверхностные характеристики и соотношения Fe(II)/Fe(III) изученных образцов

Эксперимент	Образец		Fe(II)/ Fe(III)	S _{БЭТ} м ² /г	V _Σ	d, нм	Ca	Mg	Na	Σ обменных катионов	ЕКО
							мг. экв. /100 г				
Исходный	10-й Хутор		0,19	26,3	0,071	6,0	34,3	20,1	14,8	69,2	69,1
	Таганское		0,05	65,4	0,079	1,3	22,4	24,4	41,2	88,0	90,3
№ 1	10-й Хутор										
	рН	1,1	0,11	26,5	0,071	6,0	58,4	40,9	10,6	109,9	53,6
		7,3	0,28	26,7	0,072	3,8	36,6	14,9	4,8	56,3	63,5
		11,2	0,26	30,1	0,072	4,6	49,9	15,3	5,1	70,3	60,7
	Таганское										
	рН	1,1	0	69,2	0,08	1,4	67,7	26,9	4,3	98,9	74,8
		7,3	0	74,5	0,075	1,3	28,8	26,7	22,3	77,8	78,3
		11,2	0	84,4	0,086	1,3	34,5	18,6	26,8	79,9	76,9
№ 2	10-й Хутор										
	3 месяца		0,10	31,6	0,074	3,8	н.о.*				
№ 3	Fe(II)/ Fe(III)										
	образец		исходный			1 месяц		3 месяца		6 месяцев	
	10-й Хутор		0,19			0,22		0,28		0,30	
	Таганское		0,05			0,04		0		0	

Таблица 5

Кристаллохимические формулы смектитов, рассчитанные по результатам проведенных экспериментов

Эксперимент	Образец	Формула	Заряд
Исх.	10X	(Ca _{0,11} Mg _{0,05} Na _{0,08})[(Al _{1,47} Mg _{0,32} Fe ³⁺ _{0,17} Fe ²⁺ _{0,04}) ^{VI} (Si _{3,96} Al _{0,04}) ^{IV} O ₁₀ (OH) ₂]	-0,40
	T	(Ca _{0,09} Mg _{0,03} Na _{0,20})[(Al _{1,35} Mg _{0,33} Fe ³⁺ _{0,30} Fe ²⁺ _{0,02}) ^{VI} (Si _{3,92} Al _{0,08}) ^{IV} O ₁₀ (OH) ₂]	-0,44
№ 1	10-й Хутор		
	1,1	(Ca _{0,10} Mg _{0,04} Na _{0,07})[(Al _{1,56} Mg _{0,27} Fe ³⁺ _{0,16} Fe ²⁺ _{0,02}) ^{VI} (Si _{3,91} Al _{0,09}) ^{IV} O ₁₀ (OH) ₂]	-0,35
	7,3	(Ca _{0,14} Mg _{0,03} Na _{0,03})[(Al _{1,58} Mg _{0,24} Fe ³⁺ _{0,14} Fe ²⁺ _{0,04}) ^{VI} (Si _{3,91} Al _{0,09}) ^{IV} O ₁₀ (OH) ₂]	-0,37
	11,2	(Ca _{0,10} Mg _{0,08} Na _{0,01})[(Al _{1,57} Mg _{0,22} Fe ³⁺ _{0,15} Fe ²⁺ _{0,04}) ^{VI} (Si _{3,95} Al _{0,05}) ^{IV} O ₁₀ (OH) ₂]	-0,37
	Таганское		
	1,1	(Ca _{0,10} Mg _{0,04} Na _{0,02})[(Al _{1,48} Mg _{0,25} Fe ³⁺ _{0,27}) ^{VI} (Si _{3,95} Al _{0,05}) ^{IV} O ₁₀ (OH) ₂]	-0,30
	7,3	(Ca _{0,08} Mg _{0,06} Na _{0,04})[(Al _{1,44} Mg _{0,28} Fe ³⁺ _{0,28}) ^{VI} (Si _{3,96} Al _{0,04}) ^{IV} O ₁₀ (OH) ₂]	-0,32
	11,2	(Ca _{0,09} Mg _{0,05} Na _{0,06})[(Al _{1,43} Mg _{0,29} Fe ³⁺ _{0,28}) ^{VI} (Si _{3,95} Al _{0,05}) ^{IV} O ₁₀ (OH) ₂]	-0,34
№ 2	10-й Хутор		
	3 месяца	(Ca _{0,10} Mg _{0,08} Na _{0,02})[(Al _{1,55} Mg _{0,25} Fe ³⁺ _{0,16} Fe ²⁺ _{0,02}) ^{VI} (Si _{3,95} Al _{0,05}) ^{IV} O ₁₀ (OH) ₂]	-0,38
№ 3	10-й Хутор		
	6 месяцев	(Ca _{0,10} Mg _{0,09} Na _{0,02})[(Al _{1,41} Mg _{0,25} Fe ³⁺ _{0,26} Fe ²⁺ _{0,06}) ^{VI} (Si _{3,95} Al _{0,06}) ^{IV} O ₁₀ (OH) ₂]	-0,43
	Таганское		
	6 месяцев	(Ca _{0,12} Mg _{0,09} Na _{0,03})[(Al _{1,20} Mg _{0,36} Fe ³⁺ _{0,44}) ^{VI} (Si _{3,91} Al _{0,09}) ^{IV} O ₁₀ (OH) ₂]	-0,45

сторождения 10-й Хутор проявляет существенно большую устойчивость к воздействию модельных растворов во всем диапазоне pH. Расчет кристаллохимических формул смектитов (табл. 5) позволяет проследить структурные изменения на численном уровне.

В результате частичной деструкции 2:1 слоя смектитов и частичного выщелачивания катионов из состава октаэдрических сеток наблюдается за-

кономерное уменьшение заряда слоя. При этом в кислых условиях в первую очередь разрушается октаэдрическая сетка и можно проследить уменьшение содержания октаэдрических катионов, в то время как в щелочных условиях растворяется тетраэдрическая сетка и наблюдается уменьшение содержания октаэдрических катионов Mg и Fe. Стоит отметить, что кристаллохимические формулы для модифицированных смектитов, видимо, носят сравнительный

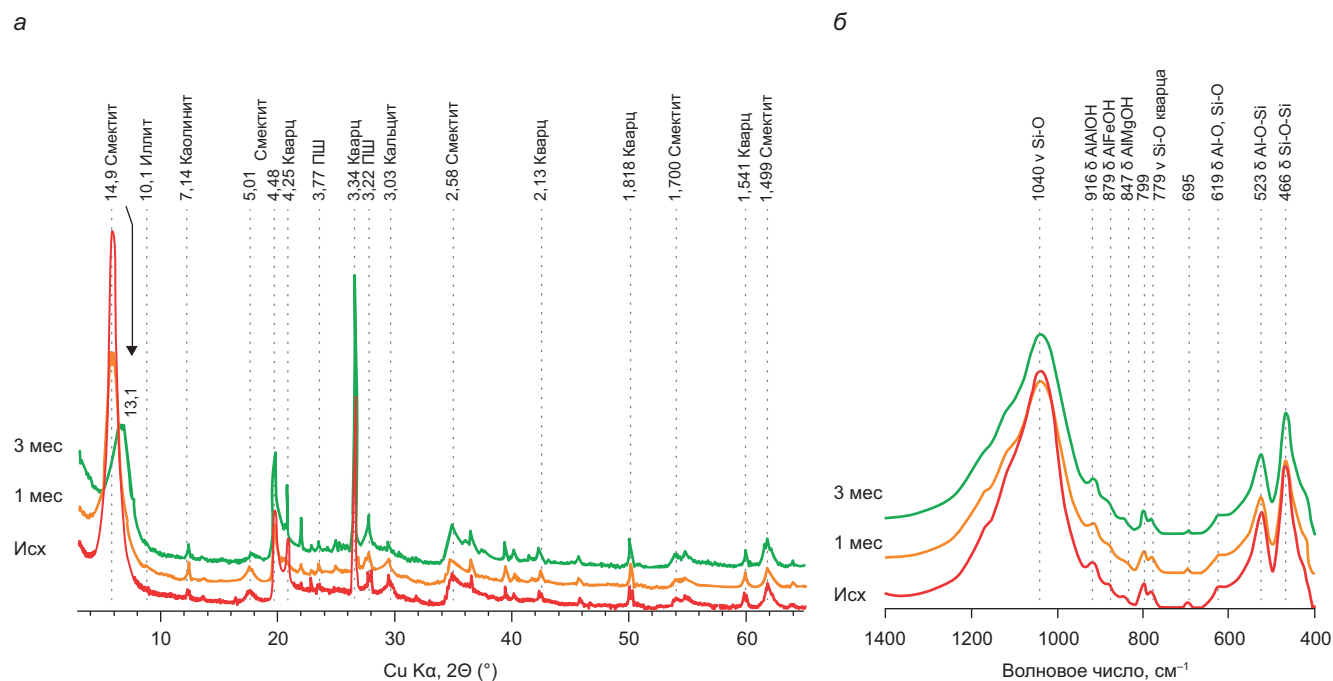


Рис. 4. Изменение состава бентонита при взаимодействии с выщелатом бетона: *а* — фрагменты рентгеновских дифракционных картин, *б* — фрагменты области ИК-спектров [Morozov, et al., 2022]

характер, так как точно их рассчитать достаточно затруднительно из-за нарушений в составе слоя.

Взаимодействие бентонитов с выщелатом бетонов. В результате проведения экспериментов по воздействию выщелатов бетона на бентонит месторождения 10-й Хутор было выявлено несколько основных закономерностей, которые включали в себя изменения в составе обменных катионов и в составе 2:1 слоя смектитов, изменения пористой структуры бентонитов.

Замещения двухвалентных обменных катионов (Ca, Mg) на одновалентные (Na) прослеживается по смещению положения базального отражения 001 на рентгеновских дифракционных картинах (рис. 4, *а*) и объясняется составом модельных растворов (табл. 4). Отмечается относительный рост содержания смектита после эксперимента, что может быть связано с частичным или полным растворением таких фаз как кварц, КПШ и сидерит, что также коррелирует с уменьшением содержания SiO₂ по результатам анализа химического состава (табл. 3). Стабильность сохранения структуры смектита прослеживается по отсутствию значимых изменений в рентгеновских дифракционных картинах, включая область 060 рефлексов.

Анализ изменения полос поглощения по данным ИК-спектроскопии (рис. 4, *б*) показывает, что характерные для диоктаэдрических смектитов связи ближнего порядка не претерпели изменений.

Изменения в составе октаэдрических сеток проявляются слабо и вряд ли могут оказать сильное влияние на изменение адсорбционных и поверхностных свойств бентонитов месторождения 10-й Хутор в прогнозируемых условиях эксперимента.

Исследование методом мессбаурэвской спектроскопии позволяет проследить окисление Fe(II) до Fe(III). Отношение Fe(II)/Fe(III) с 0,19 для исходного образца уменьшилось до 0,10 для образца с выдержкой 3 месяца. Потеря массы бентонита после эксперимента снижается по данным термогравиметрического анализа (рис. 5, *а*). Для природного образца она составила 15,6%, для 1 месяца эксперимента — 14,2% и для 3 месяцев — 13,6%. Подобные изменения могут быть объяснены как растворением карбонатов, так и изменением состава обменных катионов.

Для оценки функциональных характеристик бентонита как ИББ после эксперимента был проведен анализ пористости и удельной поверхности образца. Было обнаружено, что длительное взаимодействие бентонита с выщелатом бетона приводит к увеличению удельной поверхности почти в 1,2 раза (табл. 4), при этом объем пор практически не изменяется, но значительно уменьшается средний размер пор, как наблюдалось выше при воздействии нейтральных и щелочных модельных растворов.

При анализе распределения пор по размеру (рис. 5, *б*) можно отметить смещение в сторону уменьшения пор, а также уменьшение количества макропор (> 50 нм), приводящее к уменьшению среднего размера пор с 6 до 4 нм. Это, в совокупности с данными термогравиметрического анализа говорит о частичной деструкции смектита в результате воздействия высокощелочного раствора.

На основе полученных данных была рассчитана кристаллохимическая формула смектита после эксперимента длительностью 3 месяца (табл. 5).

Взаимодействие бентонитов со сталью Ст3. По данным рентгенодифракционного анализа, в об-

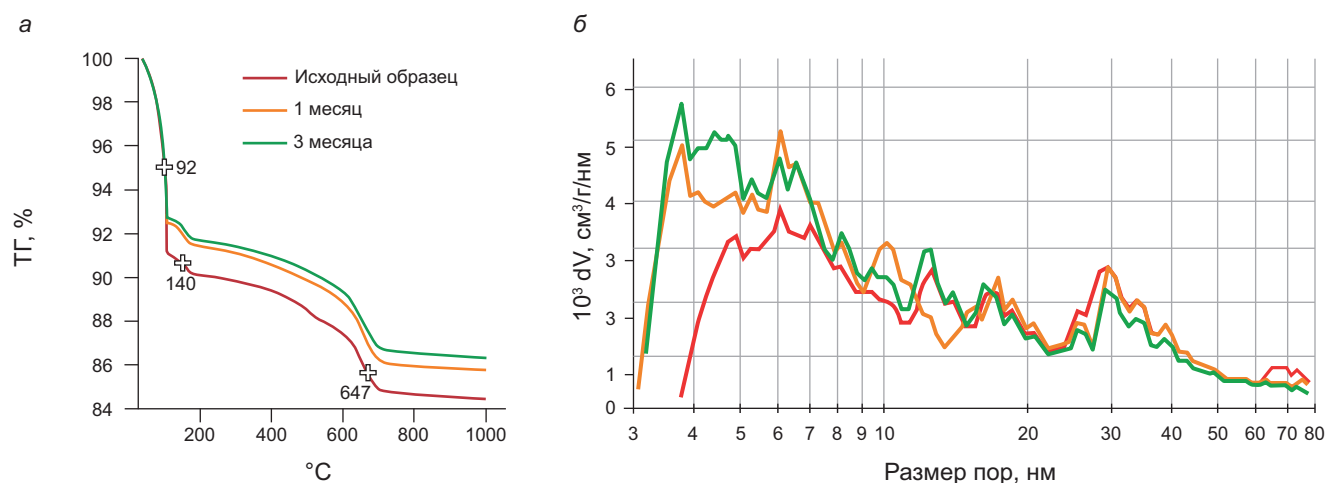


Рис. 5. Данные термогравиметрического анализа (а) и распределение пор (б) в бентоните (10X) до и после взаимодействия с выщелатом бетона

разцах бентонита 10X не наблюдалось значимых изменений в содержании минералов, в то время как в бентоните Т было зафиксировано уменьшение содержания смектита (рис. 6, а). За 6 месяцев эксперимента содержание смектита в образце уменьшилось на 8,9 масс. % (табл. 3). Значительное уменьшение смектита подтверждается уменьшением содержания Al, при этом существенных изменений в составе 2:1 слоя в обоих бентонитах не отмечается (рис. 6, а). Для бентонита 10X значение $d_{(060)} = 1,498 \text{ \AA}$, характерное для диоктаэдрического смектита, сохраняется таковым при различных обработках. Для бентонита Т это значение составило $1,500 \text{ \AA}$ и также не меняется. Таким образом, можно исключить образование новых глинистых фаз и трансформационные преобразование смектитов в условиях проведенного эксперимента.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 6, б) в образцах бентонита 10X наблюдается изменение интенсивностей полос колебаний 881 и 845 см^{-1} , что свидетельствует об изменении в заселенности октаэдрических позиций в смектите [Madejová, et al., 2017]. На ИК спектре образцов бентонита Т наблюдается значительное снижение интенсивности полос $1039, 922, 878, 521$ и 469 см^{-1} , что говорит о снижении содержания смектита. В то же время на спектре проявилась интенсивная полоса 1084 см^{-1} , которая свидетельствует о появлении аморфного кремнезема за счет частичной деструкции 2:1 слоя смектита.

По результатам мессбауэровской спектроскопии (табл. 4) можно проследить, что в бентоните 10X с изначально более высоким содержанием Fe(III) происходит частичное восстановление до Fe(II), в то время как в бентоните Т наблюдается обратный процесс и все катионы Fe(II) окисляются. Для бентонита Т делать такие выводы преждевременно, так как содержания Fe(II) находятся на грани чувствительности метода. Схожие тенденции поведения структурного железа описаны выше в экспериментах по взаимодействию с модельной водой, а также в работе [Koroleva, et al., 2024] в ходе проведения

последовательных обработок по очистке бентонитов от примесей разного состава.

Столь разное поведение структурного железа в двух смектитах довольно близкого строения может быть объяснено различной его локализацией в цис-и транс-вакантных октаэдрах. В строении октаэдрических сеток смектита из бентонита 10X преобладают цис-вакантные позиции, температура дегидроксиляции составляет 667°C , в то время как в структуре смектитов из бентонитов Т преобладают транс-вакантные позиции и температура дегидроксиляции составляет 477°C [Koroleva, et al., 2024]. На основе этих наблюдений можно сделать предположение, что на окисление или восстановление Fe в октаэдрической сетке смектита влияет расположение ОН-групп, однако это требует дальнейших исследований на более статистически значимом количестве образцов.

На основе имеющихся данных были рассчитаны кристаллохимические формулы смектитов исследуемых месторождений в ходе реализации экспериментов со сталью Ст3 в течение 6 месяцев (табл. 5). Результаты расчета формул показывают, что при взаимодействии со сталью заряд 2:1 слоя увеличивается несмотря на увеличение содержания структурного Fe. Это связано с частичным выщелачиванием Al, в гораздо большей степени заметное для смектита Т.

Закключение. Исследования по контактными взаимодействиям в системе инженерных барьеров безопасности начаты в Российской Федерации с учетом разрабатываемой концепции захоронения РАО в массиве кристаллических пород на участке «Енисейский» (Красноярский край). Рассмотренные контактные взаимодействия бентонит-бетон, бентонит-сталь, а также эксперименты с модельными растворами с разным pH позволили выявить первые ступени эволюции бентонитового буфера в модельных условиях геологического захоронения на участке недр «Енисейский» в случаях развития консервативного сценария событий.

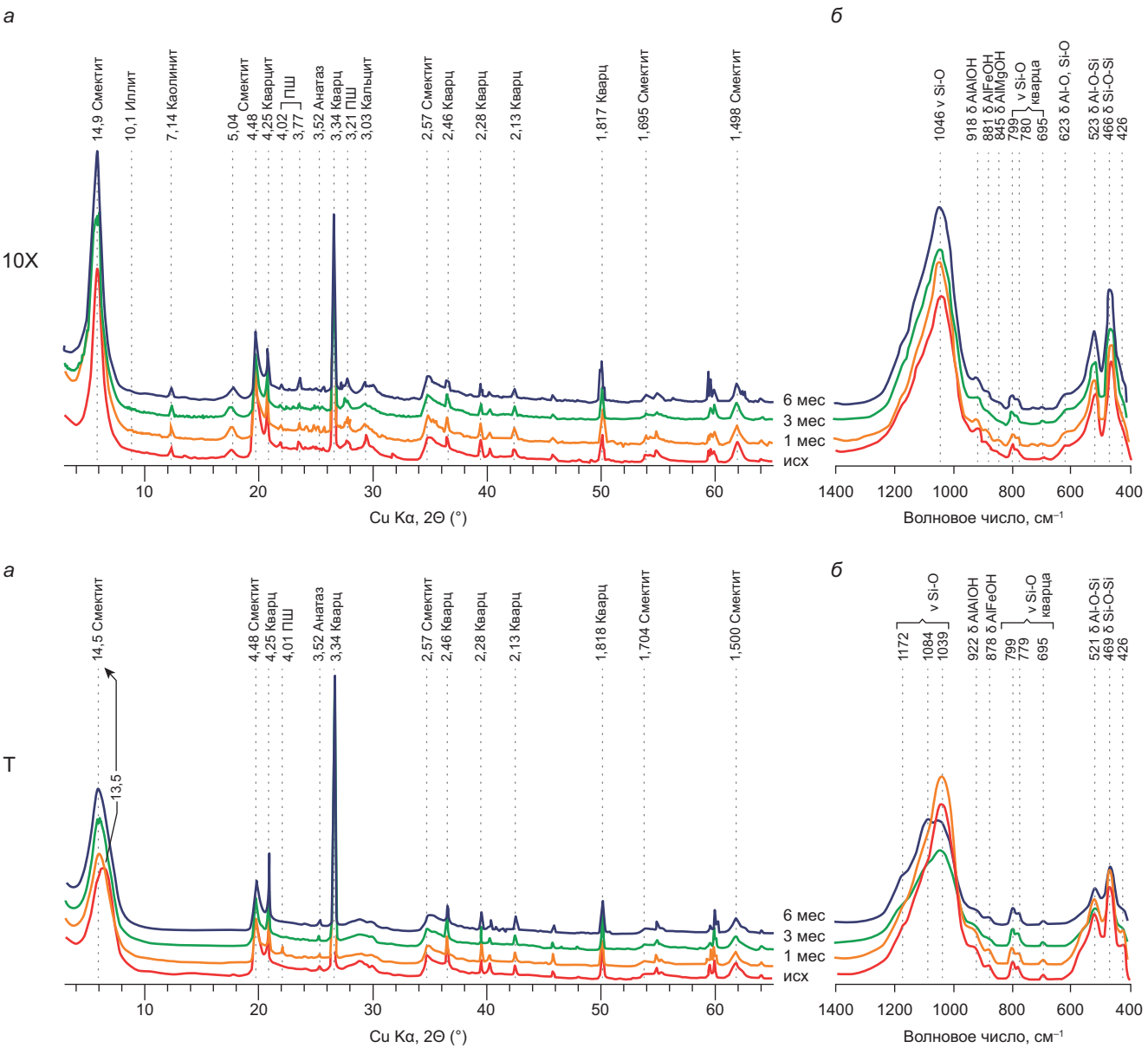


Рис. 6. Изменение характеристик бентонитов 10-й Хутор (10X) и Таганское (Т) при взаимодействии со сталью Ст3 в модельных условиях: а — фрагменты рентгеновских дифракционных картин, б — фрагменты области ИК-спектров

По результатам проведенных экспериментов с модельным раствором поровых вод разного рН при температуре 90 °С смектиты показывают высокую стабильность вплоть до 6 месяцев, что является важным аргументом при использовании их в качестве компонентов инженерных барьеров безопасности при захоронении радиоактивных отходов.

Воздействие выщелата бетона при температуре 90 °С приводит к частичному окислению железа в октаэдрической сетке смектита и, как следствие, к изменению заряда 2:1 слоя. Изменение пористости и удельной поверхности свидетельствует о частичной деструкции смектита с одновременным переосаждением продуктов выщелачивания бетона в виде новых аморфных фаз.

В экспериментах по взаимодействию бентонитов с образцами стали Ст3 наблюдается вхождение железа в октаэдрическую сетку смектитов с увеличением

заряда слоя, что должно положительно сказываться на сорбционных характеристиках.

В смектите бентонита месторождения 10-й Хутор в экспериментах с модельными растворами, а также в эксперименте со сталью Ст3 наблюдается восстановление Fe в октаэдрической сетке, в то время в эксперименте с выщелатом бетона происходит его окисление.

Во всех экспериментах с бентонитом месторождения Таганское отмечено окисление железа в октаэдрической сетке, что связано с особенностями локализации ОН-групп в структуре.

На основании отмеченной более высокой стабильности сохранения состава, строения и свойств в условиях проведенных экспериментов бентониты месторождения 10-й Хутор являются наиболее предпочтительными для размещения в буферном слое геологического захоронения.

Благодарности. Авторы выражают благодарность А.И. Якушеву, А.А. Нестеренко (ИГЕМ РАН), С.А. Гараниной (МГУ), Т.С. Зайцевой (ИГГД РАН) за помощь в проведении исследований и рецензентам, замечания которых позволили значимо улучшить работу. Также авторы выражают благодарность руководству компаний ООО «Компания Bentonit» и ООО «Bentonit Хакасии» за предоставленные образцы бентонитовых глин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Адрышев А.К., Струнникова Н.А., Даумова Г.К., Сапаргалиев Е.М. Перспективы использования природных алюмосиликатов Восточного Казахстана // Горный журнал. 2003. № 6. С. 86–88.

Белоусов П.Е., Крупская В.В. Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья // Георесурсы. 2019. Т. 21, № 3. С. 79–90.

Белоусов П.Е., Крупская В.В., Закусин С.В., Жигарев В.В. Бентонитовые глины месторождения 10-й Хутор (Республика Хакасия): особенности генезиса, состава и адсорбционных свойств // Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования. 2017. Т. 18, № 1. С. 135–143.

Богатов С.А., Дробышевский Н.И., Крупская В.В. и др. Предварительные оценки параметров инженерных барьеров в концепции ПГЗРО с горизонтальным размещением упаковок РАО в контейнерах с медным покрытием // Радиоактивные отходы. 2023. № 3 (24). С. 77–91.

Брилинг И.А., Злочевская Р.И., Волков Ф.Е. и др. Оценка распространения щелочных растворов в глинистых породах // Инженерная геология. 1987. № 2. С. 37–46.

Вознесенский Е.А., Карпенко Ф.С., Крупская В.В., Закусин С.В. Ключевые геотехнические характеристики глинистых материалов для инженерных барьеров безопасности ПГЗРО на участке «Енисейский» // Радиоактивные отходы. 2024. № 3 (28). С. 43–58.

Дорофеев А.Н., Большов Л.А., Линге И.И. и др. Стратегический мастер-план исследований в обоснование безопасности сооружения, эксплуатации и закрытия пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. 2017. Т. 1. С. 33–41.

Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые Минералы: Сметиты, смешаннослойные образования. М.: Наука, 1990. 214 с.

Закусин С.В., Крупская В.В., Доржиева О.В. и др. Модификация адсорбционных свойств монтмориллонита при термохимическом воздействии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15, № 6. С. 874–883.

Злочевская Р.И. Связанная вода в глинистых грунтах. М.: МГУ, 1969. С. 174.

Злочевская Р.И., Волков Ф.Е., Макеева Т.Г. и др. Взаимодействие глинистых и лессовых пород с концентрированными щелочными растворами // Инженерная геология. 1990. № 2. С. 33–51.

Ильина О.А., Крупская В.В., Винокуров С.Е., Калмыков С.Н. Современное состояние в разработках и использовании глинистых материалов в качестве инженерных барьеров безопасности на объектах консервации и захоронения РАО в России // Радиоактивные отходы. 2019. Т. 9, № 4. С. 71–84.

Крупская В.В., Бирюков Д.В., Белоусов П.Е. и др. Применение природных глинистых материалов для повышения уровня ядерной и радиационной безопасности объектов

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-17-00252. Экспериментальные исследования по изучению изменений минерального состава выполнены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ (рентгеновский дифрактометр Ultima-IV, Rigaku).

ядерного наследия // Радиоактивные отходы. 2018. Т. 2, № 3. С. 30–43.

Крупская В.В., Закусин С.В., Лехов В.А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве // Радиоактивные отходы. 2020. Т. 1, № 10. С. 35–55.

Крупская В.В., Тюпина Е.А., Закусин С.В. и др. Обоснование выбора глинистых материалов для разработки инженерных барьеров безопасности при изоляции РАО в ПГЗРО на участке недр «Енисейский» // Радиоактивные отходы. 2023. Т. 23, № 2. С. 98–112.

Кулешова М.Л., Данченко Н.Н., Косоруков В.Л. и др. Исследование сорбции-десорбции стронция и цезия на бентонитах разного состава // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2017. № 4. С. 59–66.

Кулешова М.Л., Шимко Т.Г., Данченко Н.Н. и др. Природные глинистые грунты как материалы для создания инженерных барьеров безопасности при захоронении радиоактивных отходов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2023. № 4. С. 143–152.

Лаверов Н.П., Дмитриев С.А., Величкин В.И., Омеляненко Б.И. Условия безопасной изоляции жидких отходов низкого и среднего уровней радиоактивности // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2009. № 3. С. 195–213.

Мишанькин А.Ю., Чубреев Д.О., Павлюк А.О., Язиков Е.Г. Оценка радиационной стойкости барьерных глинистых материалов // Вестник Забайкальского государственного университета. 2023. Т. 29, № 3. С. 26–34.

Методика № 1002/03-RA.RU.311703-2022 «Методика измерения емкости катионного обмена по адсорбции комплекса меди (II) — Cu-TRIEN».

Павлов Д.И., Ильина О.А. О системном подходе к выбору барьеров безопасности для захоронения РАО классов 3 и 4 // Радиоактивные отходы. 2020. № 3 (12). С. 54–65.

Павлов Д.И., Неуважаев Г.Д., Дёмин А.В. и др. К вопросу выбора способа захоронения низко- и среднеактивных РАО // Радиоактивные отходы. 2024. № 1 (26). С. 69–83.

Павлов Д.И., Сорокин В.Т., Баринов А.С. и др. Научно-технические и проектные основы создания конструкций приповерхностных пунктов захоронения низко- и среднеактивных отходов // Радиоактивные отходы. 2021. № 4 (17). С. 65–77.

Прядко А.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. Влияние кислотного и щелочного воздействия на структуру, сорбционные и поверхностные свойства бентонитов // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34, № 9. С. 17–19.

Сапаргалиев Е.М., Кравченко М.М., Доронин В.П., Горденко В.И. Бентонитовые глины и их многопрофильное использование // Вестник Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева. 1999. № 2. С. 47–55.

Сапаргалиев Е.М., Кравченко М.М. Особенности генезиса Таганского месторождения бентонитов в Зайсанской впадине // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. 2007. № 3. С. 40–46.

Семенкова А.С., Ильина О.А., Крупская В.В. и др. Сорбция радионуклидов на глинистых минералах-компонентах инженерных барьеров безопасности // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2021. Т. 62, № 5. С. 425–434.

Семенкова А.С., Полякова Т.Р., Короб Д.К. и др. Сорбция Cs(I) и Np(V) на глинах Острожанского месторождения (Беларусь) // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 5. С. 433–438.

Сергеев В.И., Степанова Н.Ю., Свиточ Н.А. и др. Возможные пути решения проблемы защиты водных ресурсов при складировании и захоронении радиоактивных и иных токсичных отходов промышленности // Инженерная геология. 2009. Т. 3. С. 30–35.

Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.

Тучкова А.И., Тюпина Е.А., Рахимов М.Г. Влияние щелочной активации глинистых минералов на их сорбционную способность к извлечению Cs-137 из отработавшего масла // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26, № 6. С. 92–95.

Bauer A., Schild D., Lanson B., et al. The fate of smectite in KOH solutions // Am. Mineral. 2006. Vol. 91, № 8–9. P. 1313–1322.

Belousov P., Chupalnikov N., Christidis G., et al. Carboniferous bentonites from 10Th Khutor deposit (Russia): Composition, properties and features of genesis // Appl. Clay Sci. 2021. Vol. 215, № March. P. 106308.

Claret F., Bauer A., Schäfer T., et al. Experimental investigation of the interaction of clays with high-pH solutions: A case study from the Callovo-Oxfordian formation, Meuse-Haute Marne underground laboratory (France) // Clays Clay Miner. 2002. Vol. 50, № 5. P. 633–646.

Cuevas J., Fernández R., Sánchez L., et al. Reactive diffusion front driven by an alkaline plume in compacted Mg — homoionic bentonite. // Clays in natural & engineered barriers for radioactive waste confinement. Madrid 2007. P. 509–510.

Cuevas J., Ruiz A. I., Ortega A., et al. Concrete ageing, concrete/bentonite and concrete/rock interaction analysis. Wettingen: Report NAGRA NAB 16-018, 2017. P. 258.

Cuisinier O., Masrouri F., Pelletier M., et al. Microstructure of a compacted soil submitted to an alkaline PLUME // Appl. Clay Sci. 2008. Vol. 40, № 1–4. P. 159–170.

Doebelin N., Kleeberg R. Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN // J. Appl. Crystallogr. 2015. Vol. 48. P. 1573–1580.

Dohrmann R., Olsson S., Kaufhold S., Sellin P. Mineralogical investigations of the first package of the alternative buffer material test — II. Exchangeable cation population rearrangement // Clay Miner. 2013. Vol. 48, № 2. P. 215–233.

Emmerich K. Full Characterization of Smectites.: Elsevier Ltd., 2013. Vol. 2. P. 381–404.

Fernández R., Rodríguez M., Vigil de la Villa R., Cuevas J. Geochemical constraints on the stability of zeolites and C-S-H in the high pH reaction of bentonite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2010. Vol. 74, № 3. P. 890–906.

Fernández R., Ruiz A. I., Cuevas J. The role of smectite composition on the hyperalkaline alteration of bentonite // Appl. Clay Sci. 2014. Vol. 95. P. 83–94.

Fernández, A., Kaufhold S., Sánchez-Ledesma D., et al. Evolution of the THC conditions in the FEBEX in situ test after

18 years of experiment: Smectite crystallochemical modifications after interactions of the bentonite with a C-steel heater at 100 °C // Appl. Geochemistry. 2018. Vol. 98. P. 152–171.

Fernández A., Marco J., Nieto P., et al. Characterization of Bentonites from the In Situ ABM5 Heater Experiment at Äspö Hard Rock Laboratory, Sweden // Minerals. 2022. Vol. 12, № 4. P. 471.

García Calvo J.L., Hidalgo A.I., Alonso C., Fernández Lucio L. Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories: Resistance against ground waters aggression // Cem. Concr. Res. 2010. Vol. 40, № 8. P. 1290–1297.

Gu B.X., Wang L.M., Minc L.D., Ewing R.C. Temperature effects on the radiation stability and ion exchange capacity of smectites // Journal of Nuclear Materials. 2001. № 297. C. 345–354.

Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C., et al. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006 // Clays Clay Miner. 2006. Vol. 54, № 6. P. 761–772.

Karnland O., Olsson S., Nilsson U., Sellin P. Experimentally determined swelling pressures and geochemical interactions of compacted Wyoming bentonite with highly alkaline solutions // Phys. Chem. Earth. 2007. Vol. 32, № 1–7. P. 275–286.

Kaufhold S., Dohrmann R. Stability of bentonites in salt solutions I sodium chloride // Appl. Clay Sci. 2009. Vol. 45, № 3. P. 171–177.

Kaufhold S., Dohrmann R. Stability of bentonites in salt solutions. II. Potassium chloride solution — Initial step of illitization? // Appl. Clay Sci. 2010. Vol. 49, № 3. P. 98–107.

Kaufhold S., Dohrmann R. Stability of bentonites in salt solutions III — Calcium hydroxide // Appl. Clay Sci. 2011. Vol. 51, № 3. P. 300–307.

Kaufhold S., Dohrmann R., Götze N., Svensson D. Characterization of the second parcel of the alternative buffer material (ABM) experiment — I mineralogical reactions // Clays Clay Miner. 2017. Vol. 65, № 1. P. 27–41.

Kaufhold S., Dohrmann R., Sandén T., et al. Mineralogical investigations of the first package of the alternative buffer material test — I. Alteration of bentonites // Clay Miner. 2013. Vol. 48, № 2. P. 199–213.

Kaufhold S., Dohrmann R., Stucki J.W., Anastácio A.S. Layer Charge Density of Smectites — Closing the Gap Between the Structural Formula Method and the Alkyl Ammonium Method // Clays Clay Miner. 2011. Vol. 59, № 2. P. 200–211.

Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K., et al. Mineralogical analysis of bentonite from the abm5 heater experiment at Äspö hard rock laboratory, Sweden // Minerals. 2021. Vol. 11, № 7. P. 1–18.

Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K., Kober F. Interactions of bentonite with metal and concrete from the FEBEX experiment: mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites // Clay Miner. 2018. Vol. 53, № 4. P. 745–763.

Kaufhold S., Dohrmann R., Wallis I., Weber C. Chemical and mineralogical reactions of bentonites in geotechnical barriers at elevated temperatures — review of experimental evidence and modelling progress // Clay Miner. 2023. P. 1–43.

Koroleva T., Krupskaya V., Tyupina E., et al. Impacts of Impurity Removal Chemical Pretreatment Procedures on the Composition and Adsorption Properties of Bentonites // Minerals. 2024. Vol. 14, № 8. P. 1–14.

Krupskaya V., Novikova L., Tyupina E., et al. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites // Appl. Clay Sci. 2019. Vol. 172. P. 1–10.

- Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina E.A., et al.* Experimental Study of Montmorillonite Structure and Transformation of Its Properties under Treatment with Inorganic Acid Solutions // *Minerals*. 2017. Vol. 7, № 4. P. 49.
- Krupskaya V., Zakusin S., Zakusina O., et al.* On the Question of Finding Relationship Between Structural Features of Smectites and Adsorption and Surface Properties of Bentonites // *Minerals*. 2025. T. 15, № 1.
- Madějová J., Gates W.P., Petit S.* IR Spectra of Clay Minerals. Cambridge, 2017. P. 107–149.
- Morozov I., Zakusin S., Kozlov P., et al.* Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments // *Appl. Sci.* 2022. Vol. 12, № 6. P. 3074.
- Pusch R., Kärnland O., Lajudie A., Decarreau A.* MX 80 clay exposed to high temperatures and gamma radiation. Sweden: Svensk Kärnbränslehantering AB, 1992.
- Savage D., Bateman K., Hill P., et al.* Rate and mechanism of the reaction of silicates with cement pore fluids // *Appl. Clay Sci.* 1992. Vol. 7, № 1–3. P. 33–45.
- Savage D., Benbow S., Watson C., et al.* Natural systems evidence for the alteration of clay under alkaline conditions: An example from Searles Lake, California // *Appl. Clay Sci.* 2010. Vol. 47, № 1–2. P. 72–81.
- Savage D., Walker C., Arthur R., et al.* Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals // *Phys. Chem. Earth*. 2007. Vol. 32, № 1–7. P. 287–297.
- Savage D., Noy D., Mihara M.* Modelling the interaction of bentonite with hyperalkaline fluids // *Appl. Geochemistry*. 2002. Vol. 17, № 3. P. 207–223.
- Semenkova A., Belousov P., Rzhavskaya A., et al.* U(VI) sorption onto natural sorbents // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2020. T. 326, № 1. P. 293–301.
- Semenkova A.S., Evsiunina M.V., Verma P.K., et al.* Cs+ sorption onto Kutch clays: Influence of competing ions // *Applied Clay Science*. 2018. T. 166. P. 88–93.
- Svensson D.* Saponite formation in the ABM2 ironbentonite field experiment at Äspö hard rock laboratory, Sweden. *Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Sixth International Meeting, Program & Abstracts*. Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, Paris, France. 2015. P. 168–169.
- Svensson D., Dueck A., Nilsson U., et al.* Alternative buffer material Status of the ongoing laboratory investigation of reference materials and test package 1. Stockholm: SKB TR-11-06, 2011. 146 p.
- Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Gil A., et al.* Effect of structure and acidity of acid modified clay materials on synthesis of octahydro-2H-chromen-4-ol from vanillin and isopulegol // *Catalysis Communications*. 2015. T. 69. P. 234–238.
- Verma P.K., Semenkova A.S., Krupskaya V.V., et al.* Eu(III) sorption onto various montmorillonites: Experiments and modeling. // *Appl. Clay Sci.* 2019. T. 175. P. 22–29.
- Wersin P., Jenni A., Mäder U.K.* Interaction of corroding iron with bentonite in the ABM1 experiment at ÄSPÖ, Sweden: A microscopic approach // *Clays Clay Miner.* 2015. Vol. 63, № 1. P. 51–68.

Статья поступила в редакцию 21.11.2024,
одобрена после рецензирования 23.05.2025,
принята к публикации 30.10.2025