

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 549:54+621.30

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И СОРБЦИОННЫЕ  
СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СМЕКТИТОВ

© 2019 г. Н. А. Пальчик<sup>1</sup>, \*, Л. И. Разворотнева<sup>1</sup>, Т. Н. Мороз<sup>1</sup>, Л. В. Мирошниченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
Россия, 630090 Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3

\*e-mail: nadezhda@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 30.05.2018 г.

После доработки 26.07.2018 г.

Принята к публикации 15.08.2018 г.

Методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой высокого разрешения изучена сорбция уранил-ионов из растворов уранилнитрата  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  природными и синтетическими слоистыми силикатами. Изменения некоторых структурных параметров исследуемых объектов после взаимодействия с уранил-ионами обусловлены частичным внедрением уранила в межслоевое пространство структуры смектита или разворотом тетраэдров тетраэдрической сетки и деформацией октаэдров в октаэдрическом слое. Наилучшими сорбционными показателями обладают образцы природных глин со дна Тихого океана и Охотского моря. Это связано с дефектами структуры и образованием комплексов урана с ионами железа, входящими в структуру смектитов. Присутствие железа в глинистых минералах повышает их сорбционный потенциал.

*Ключевые слова:* сорбция, уранил-ион, структурные дефекты, рентгенография, ИК-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия

DOI: 10.1134/S0044457X19030152

ВВЕДЕНИЕ

Для предотвращения неконтролируемой миграции радионуклидов в окружающей среде используют природные геохимические барьеры [1], для создания которых чаще всего применяются наиболее распространенные в природе глинистые минералы (смектиты, каолинит, иллиты и др.) и торф. Высокой сорбционной активностью обладают также слоистые марганцевые минералы, в огромных количествах присутствующие на дне океанов, морей и озер. Как правило, эти материалы находятся в форме гидроксидов низкой степени кристалличности с множеством дефектов, позволяющих эффективно связывать элементы из морской воды (до трех четвертых всех известных элементов) [2, 3]. Смектиты – группа глинистых минералов, обладающих способностью к сорбции, ионному обмену, а также к набуханию при внутрикристаллическом внедрении органических молекул. Характер этих взаимодействий определяется природой поверхности смектитов, которая, в свою очередь, обусловлена условиями их кристаллизации, составом и кристаллическим строением силикатных слоев [4]. Наиболее устойчивый компонент структуры смектитов представлен двумя кремнекислород-

ными тетраэдрическими сетками, соединенными между собой октаэдрической сеткой. Все вершины тетраэдров каждого слоя повернуты к центру октаэдрического слоя. Характерной особенностью этих минералов является возможность изоморфных замещений практически по всем кристаллографическим позициям. Так, в высокожелезистых смектитах, нонтронитах, присутствует трех- и двухвалентное железо в тетраэдрических и октаэдрических позициях соответственно. Такие замещения являются нестехиометрическими и создают в слое дефицит положительных зарядов, компенсируемый межслоевыми катионами. Величина слоевого заряда и его локализация в октаэдрической и/или тетраэдрических сетках определяют характер взаимодействия между слоями и, соответственно, ионообменные и сорбционные свойства минералов, зависящие также и от свойств катионов в межслоевом пространстве: их размера, заряда, координационного числа, строения внешних электронных оболочек и т.д. [5].

Благодаря лабильности кристаллической структуры смектиты широко используются для создания эффективных барьеров при угрозе загрязнения окружающей среды радионуклидами, которые связываются и долговременно удерживаются либо в межслоевом пространстве, либо на

**Таблица 1.** Химический состав природных и синтетических слоистых силикатов по результатам микронзондового анализа и атомно-абсорбционной спектроскопии, %

Образец	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	FeO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li*	F	Сумма**
Ge99-43	44.2	1.56	2.69	0.52	36.2	0.334	3.76	He опр.		89.34
930/10	46.0	0.4	2.1	0.3	33	1.1	3.5	»		86.34
196	55.6	0.182	21.53	1.68	—	0.948	0.457	2.4	8.26	91.07
198	51.8	0.61	22.57	0.696	0.33	1.21	0.877	2.8	8.93	89.85

\* Содержание лития в образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

\*\* Количество межслоевой воды определяется разностью (100% – сумма).

поверхности минералов [1, 6, 7]. Поверхностные реакции смектитов играют существенную роль в биогеохимических и экологических процессах в почвах, водах, используются в промышленных технологиях, в клинической практике, для утилизации отходов и т.п. Известно, что сорбция урана глинистыми минералами происходит главным образом за счет ионного обмена между алюмосиликатной матрицей и растворимыми формами урана [8].

Цель работы – исследование сорбционных свойств и структурных преобразований природных смектитов разного генезиса, состава и степени кристалличности, а также синтетических литийсодержащих слоистых силикатов при взаимодействии с уранил-ионом UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> из азотнокислых водных растворов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили образцы минералов группы смектита (Ge99-43), поднятые со дна Охотского моря в районе Курильской островной дуги и имеющие явные признаки поствулканических гидротермальных изменений [9, 10], а также образцы, поднятые со дна Тихого океана в районе выхода рудоносных гидротерм в пределах осевой рифтовой долины Хуан-де-Фука (образец 930/10). Эти образцы представляют собой высокожелезистые нонтрониты, в структуре которых практически во всех октаэдрических позициях Mg<sup>2+</sup> и/или Al<sup>3+</sup> замещены на Fe<sup>3+</sup>, изредка на Fe<sup>2+</sup>, а в тетраэдрических сетках Si<sup>4+</sup> частично замещен на Fe<sup>3+</sup> (табл. 1) [11]. Отметим, что богатые Fe смектиты широко распространены в почвах и связаны с “судьбой” и подвижностью опасных следовых количеств металлов, в частности, с изменениями биогеохимических окислительно-восстановительных реакций структурного Fe, определяющих сорбционные и десорбционные свойства глинистых минералов [12]. Синтетические образцы представлены литийсодержащими фтористыми соединениями, полученными в автоклавах при различных температуре и давлении. Авторами [13] было показано, что в смектитах даже при частичном внедрении лития в позиции ка-

тионов межслоевого пространства и/или октаэдров изменяется отрицательный заряд основного слоя, что сопровождается изменением свойств минерала (например, проявлением гидрофобных свойств) и отражается на механизме сорбции катионов в межслоевом пространстве.

Исходные и обработанные раствором уранилнитрата синтетические смектитоподобные соединения, природные смектиты (исходные и после насыщения органическими жидкостями с последующей температурной обработкой (при 550°C)) анализировали методом порошковой рентгеновской дифрактометрии. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре ARL X'TRA фирмы Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL (Швейцария), CuK<sub>α</sub>-излучение, интервал углов 2θ 2°–64°, шаг 0.02°, время сканирования в точке 3 с.

Состояние минеральных объектов, форму вхождения и тип “воды” в них исследовали методом ИК-спектроскопии на Фурье-спектрометре VERTEX 70 FT IR Bruker в области 400–4000 см<sup>-1</sup>. Образцы для ИК-спектроскопии готовили прессованием таблеток с KBr.

Исследования проводили также методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на радиоспектрометре Radiopan,  $f_{\text{мод}} = 100$  кГц,  $t = 293^\circ\text{C}$ . Метод ЭПР-спектроскопии позволил выявить в образцах даже очень низкие концентрации иона Fe<sup>2+</sup>.

Эксперименты по сорбции уранила синтетическими образцами и нонтронитами проводили из растворов уранилнитрата UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O с исходной концентрацией (2.4–3.6) × 10<sup>-4</sup> г/л (в пересчете на уран) и 0.01 М NaCl. Соотношение вода : порода составляло 50 : 1, время сорбции – от 30 мин при pH 6.8 (с применением магнитных мешалок). Ранее было показано, что слоистые силикаты сохраняют сорбционную способность в отношении урана в достаточно широком диапазоне pH 4–9, характерном для большинства природных вод, и что сорбция уранил-иона природными смектитами происходит в основном на их поверхности [7]. Разделение фаз после сорбции проводили центрифугированием при 15000 об/мин.

Сорбционную активность определяли по изменению начальной концентрации ионов уранила в исходных растворах в жидкой фазе после контакта с навеской образца в течение фиксируемых промежутков времени. Концентрацию уранила измеряли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) высокого разрешения на приборе ELEMENT фирмы FINNIGAN MAT (Germany) с магнитным сектором и двойной фокусировкой  $\text{UO}_2^{2+}$  в диапазоне концентраций  $10^{-1}$ – $10^{-4}$  г/л. Оптимизированные инструментальные параметры получены при использовании стандартного раствора 10090a977 фирмы Merck. Погрешность определения 1–5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение кинетики сорбции уранил-иона из разбавленных растворов урана показало, что подвижное равновесие на поверхности исследуемых материалов достигается за 20 мин. Увеличение концентрации урана в растворе приводит к возрастанию времени достижения равновесия, что указывает на высокую степень насыщения ионами уранила химически активных групп поверхности, а также на участие в процессе сорбции поверхностного порового пространства [6]. Значимый вклад в иммобилизацию урана сорбентами вносят поверхностные дефекты структуры. Это особенно важно учитывать при изучении ландшафтной миграции урана, поскольку под действием различных природных факторов происходит не только измельчение минералов-сорбентов со значительным увеличением их удельной поверхности, но и глубокие структурные нарушения [1, 8].

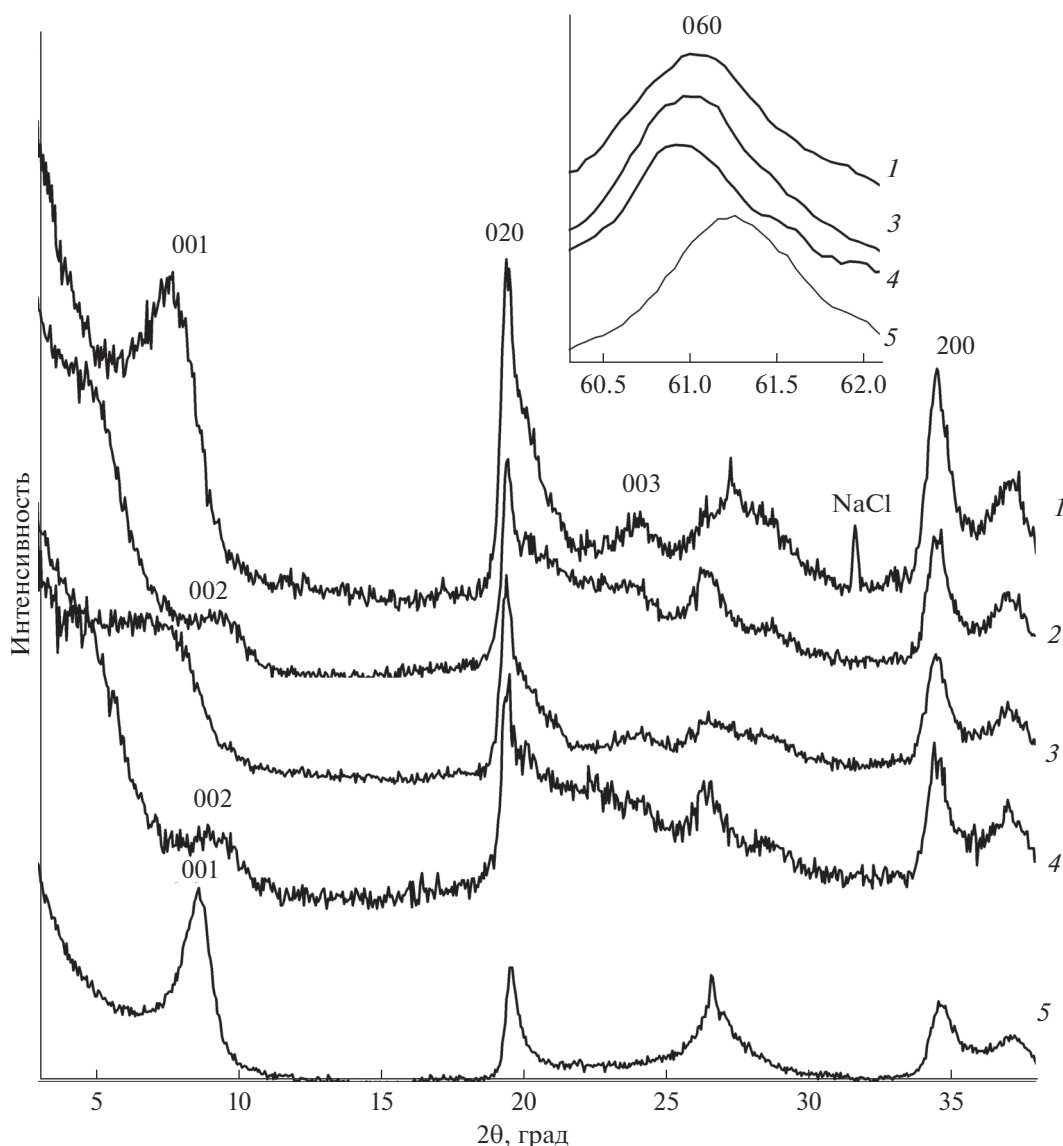
Для исследования свойств и структурных преобразований синтезированных смектитоподобных образцов и природных смектитов при взаимодействии с уранил-ионом были взяты два образца фтористых литийсодержащих синтетических (196а и 198б) и два природных: один из Охотского моря (серия Ge99-43), второй из центральной части Тихого океана (930/10), оба последних практически не содержали примесей других минералов.

Дифрактограмма исходного образца 930/10 приведена на рис. 1 (кривая 1). После насыщения его этиленгликолем рефлекс  $d_{001} = 11.35 \text{ \AA}$  исходного минерала значительно уширился и весьма слабо проявился в области малых углов ( $d \sim 18.3 \text{ \AA}$ ) (рис. 1, кривая 2). Ранее показано, что у нонtronитов серии Ge99 рефлекс  $d_{001}$  после насыщения этиленгликолем практически исчезает, т.е. не происходит его сдвига в сторону меньших углов, что является характерным свойством для смектитов в целом [11, 14]. Можно предположить, что структурные особенности и свойства океанического образца близки к таковым для образца из

Охотского моря серии Ge99-43. Исчезновение или уширение и ослабление без выраженного рефлекса  $d_{001}$  при внедрении органических молекул в межслоевое пространство обусловлено высокой степенью разупорядоченности структуры смектитов и малыми размерами доменов перпендикулярно направлению 001. При внедрении молекул этиленгликоля в межслоевое пространство таких структур, характеризующихся несколькими типами дефектов, нарушается последовательность упаковки слоев, между которыми возможны еще и непрерывные переходы. Рефлекс  $d_{001}$  либо не регистрируется вовсе, либо размывается от  $5^\circ$  до  $2^\circ$  по углу  $2\theta$ . Разные структурные преобразования при внедрении органических молекул в межслоевое пространство смектитов обусловлены большим или меньшим количеством структурных дефектов, что отражается и на сорбционной способности минералов.

На рис. 1 приведены рентгенограммы образца 930/10, исходного (рис. 1, кривая 1) и после сорбции уранил-иона  $\text{UO}_2^{2+}$  (рис. 1, кривая 3). Обнаружено, что рефлекс  $d_{001} = 11.35 \text{ \AA}$  исходного минерала уширился в сторону меньших углов до значений от 11.73 до 18  $\text{ \AA}$ . Такое преобразование обусловлено частичным внедрением уранил-иона в межслоевое пространство структуры смектита, а также разворотом тетраэдров тетраэдрической сетки и деформацией октаэдров в октаэдрической сетке в результате взаимодействия с уранил-ионом. Таким образом, образовались нонtronит урансодержащий и нонtronит с деформированным алюмосиликатным слоем, т.е. структурными полиэдрами. Присутствие этих фаз в смектите после его взаимодействия с раствором соли урана подтверждается также уширением рефлекса 060 (рис. 1, вставка) с небольшими вариациями параметра  $b$ : 9.108  $\text{ \AA}$  в исходном образце, 9.102 и 9.132  $\text{ \AA}$  после эксперимента. Уменьшение параметра  $b$ , скорее всего, обусловлено разворотом и деформацией структурных полиэдров, а увеличение – внедрением уранил-иона в структуру минерала. Элементарная ячейка нонtronита, обработанного азотнокислым раствором урана, после насыщения этиленгликолем заметно увеличилась по параметрам  $c$  и  $b$  (рис. 1, кривая 4) и существенно уменьшилась после температурной обработки при  $550^\circ\text{C}$  в течение 1 ч (рис. 1, кривая 5). В последнем случае структурные преобразования обусловлены удалением молекул воды из межслоевого пространства и исчезновением дефектов упаковки в алюмосиликатном слое.

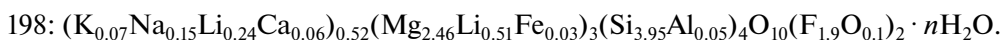
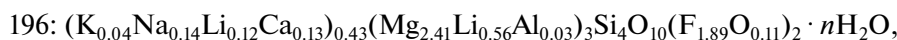
Синтезированные слоистые Li-содержащие силикаты в ходе взаимодействия с раствором уранилнитрата  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  также частично поглощают уранил-ион (внедрение в межслоевое пространство), но в большей степени происходит искажение структурных полиэдров. В результате



**Рис. 1.** Дифрактограммы образца 930/10: 1 – исходный, 2 – насыщенный этиленгликолем, 3 – после взаимодействия с уранил-ионом, 4 – с уранилом и насыщенный этиленгликолем, 5 – с уранилом после термической обработки при 550°C. На вставке – фрагмент дифрактограмм в области рефлекса  $d_{060}$ .

в образце 196 исходный рефлекс  $d_{001} = 13.472 \text{ \AA}$  с относительной интенсивностью  $I = 100$  (рис. 2, кривая 1) раздваивается:  $13.792 \text{ \AA}$  с  $I = 30$  и  $12.156 \text{ \AA}$  с  $I = 60$ , при этом параметр  $b = 9.084 \text{ \AA}$  остается практически неизменным, происходит лишь уширение рефлекса 060 (рис. 2, кривая 2) [15]. Структурные преобразования в образце 198 практически идентичны вышеописанным: исходный рефлекс  $12.305 \text{ \AA}$  с  $I = 25$  (рис. 2, кривая 3) делится на два –  $13.792 \text{ \AA}$  с  $I = 100$  и  $12.228 \text{ \AA}$  с  $I = 24$ , но с незначительным уменьшением параметра  $b$  от  $9.084$  до  $9.06 \text{ \AA}$  (рис. 2, кривая 4). Уменьшение парамет-

ра  $b$  в этом случае, очевидно, обусловлено деформацией структуры при взаимодействии с уранил-ионами. Незначительные различия структурных преобразований в синтетических слоистых силикатах при их взаимодействии с уранил-ионом объясняются спецификой заполнения кристаллографических позиций в тетраэдрах, октаэдрах и, что наиболее важно, межслоевого пространства. Кристаллохимические формулы синтетических образцов рассчитаны по результатам микронзондового анализа (табл. 1) по катионам для триоктаэдрического типа структуры смектита [16]:



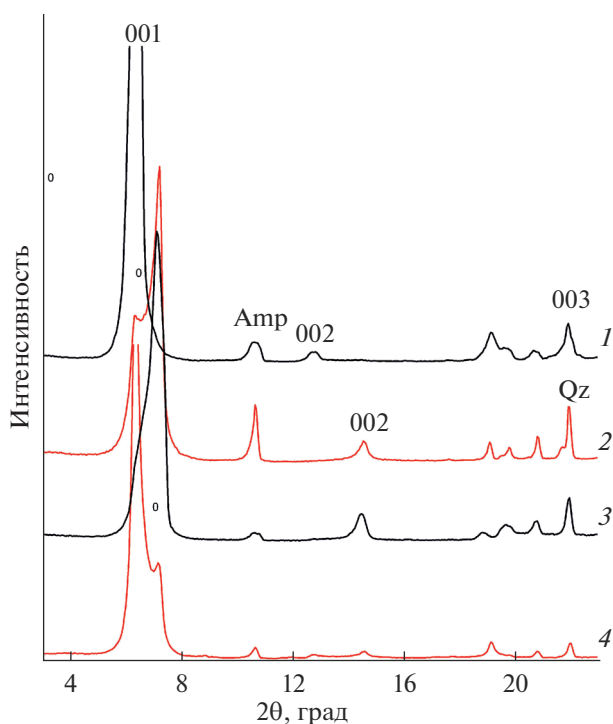


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм образцов: 1 – 196 исходный, 2 – 196 после обработки уранинитратом, 3 – 198 исходный, 4 – 198 после обработки уранинитратом. Примеси кварца – Qz, амфибола – Amp.

Сравнивая относительные интенсивности перечисленных рефлексов, можно заключить, что в образце 198 происходит более активная сорбция  $\text{UO}_2^{2+}$  в межслоевое пространство, чем в образце 196, что подтверждается значениями концентрации урана в растворах до и после взаимодействия с исследуемыми образцами (табл. 2). Подобное явление можно объяснить тем, что в межслоевом пространстве образца 198 в два раза больше легких и малых по размеру атомов Li и в два раза меньше более крупных атомов Ca.

Как видно из табл. 2, природные нонтрониты со дна Тихого океана и Охотского моря обладают лучшими сорбционными показателями, чем синтетические образцы (196 и 198). Это связано не только с наличием дефектов структуры, но и с образованием комплексов уранил-иона с ионами железа, входящими в структуру смектитов. Присутствие железа в глинистых осадках усиливает их сорбционный потенциал, однако процесс существенно зависит и от pH водной фазы [17–19]. Экспериментально показано, что оптимальным является диапазон pH 5.5–8.2 (рис. 3). При этом образование поверхностных комплексов происходит по схеме:

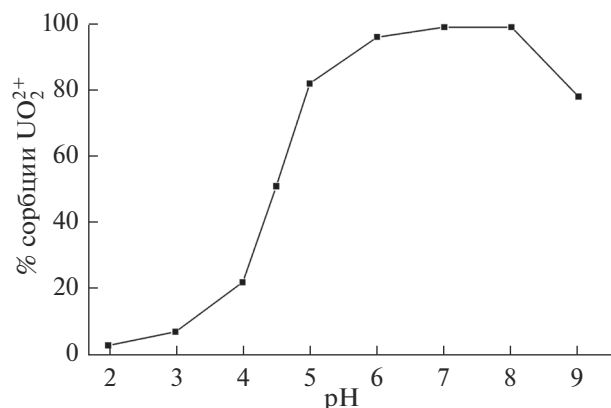
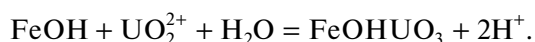
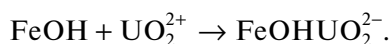
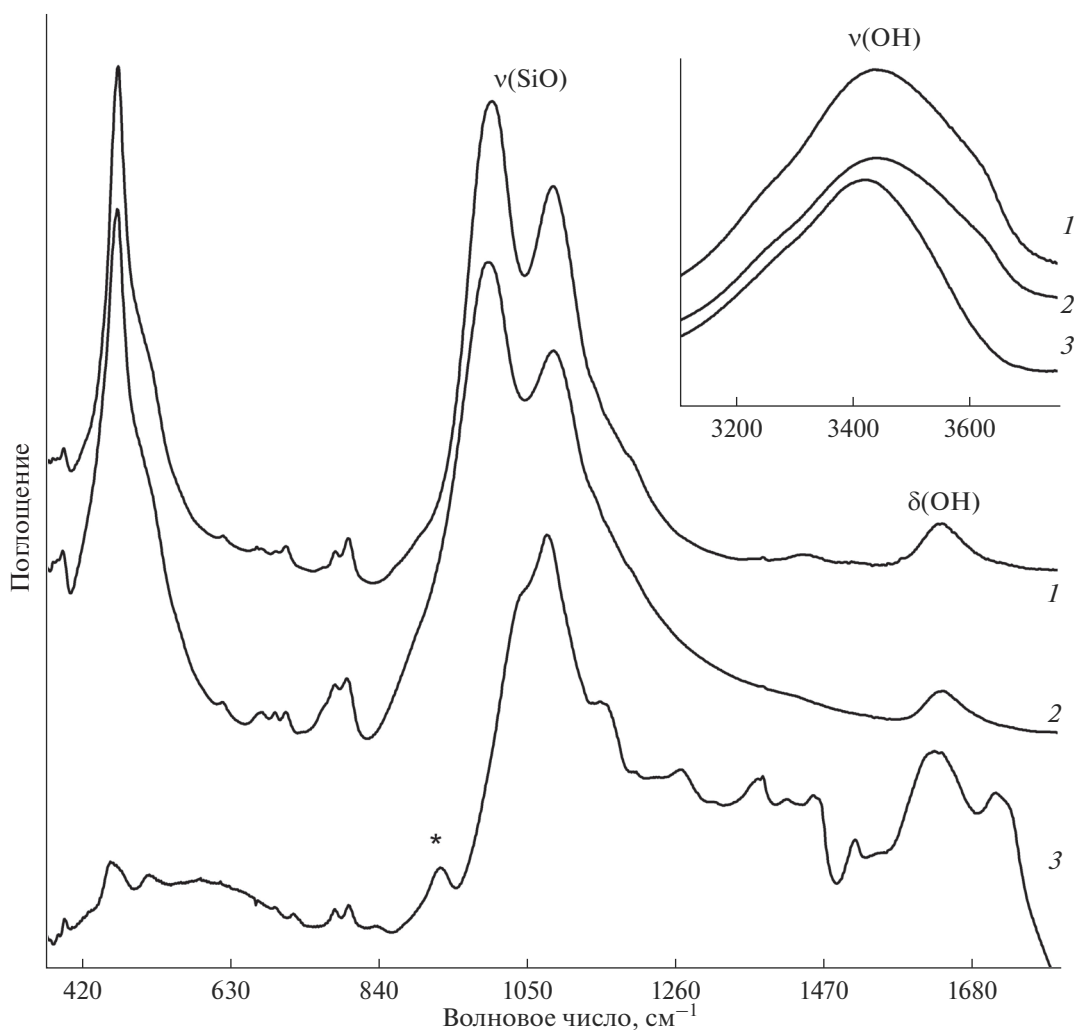


Рис. 3. Зависимость сорбции уранил-иона от pH водной фазы для образца 930/10.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают подобные выводы. В спектрах синтетических образцов присутствуют полосы поглощения смектита и слюды с примесью кварца (рис. 4, кривая 1, ба) [15]. Природные образцы представлены высокожелезистыми смектитами – нонтронитами [20–23] (рис. 5, кривая 1). Характеристическими полосами в ИК-спектрах нонтронита являются полосы валентных колебаний Si–O связей в области волновых чисел 1013, 1100  $\text{cm}^{-1}$ , деформационных колебаний Si–O–Fe в области 493  $\text{cm}^{-1}$ , деформационных колебаний Si–O–Si в области 452  $\text{cm}^{-1}$ , а также валентных колебаний Fe–OH в области 3545  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 5, кривая 1, вставка) [14, 23]. ИК-спектры соединений, содержащих уранил-ион, характеризуются полосами поглощения антисимметричных валентных колебаний катиона уранила с волновыми числами около 915–940  $\text{cm}^{-1}$  и

Таблица 2. Концентрация урана(VI) в растворе до и после сорбции на природных и синтетических образцах при pH 6.8, время сорбции 30 мин (в присутствии 0.01 M NaCl)

Образец	$C_U$ , г/л	
	в исходном азотнокислом растворе	в растворе после взаимодействия с исследуемыми образцами
Ge 99-43	$2.4 \times 10^{-4}$	$6.4 \times 10^{-6}$
930/10	$2.4 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-6}$
196	$3.6 \times 10^{-4}$	$7.8 \times 10^{-5}$
198	$3.6 \times 10^{-4}$	$3.1 \times 10^{-5}$



**Рис. 4.** ИК-спектры синтетического образца 198: 1 – исходный, 2 – обработанный уранилнитратом, 3 – обработанный уранилнитратом мох, звездочкой отмечена полоса валентного колебания уранил-иона. На вставке – область валентных колебаний OH-группы.

слабыми полосами симметричных валентных колебаний  $850\text{--}865\text{ см}^{-1}$  [24, 25]. В ИК-спектрах синтетических образцов после взаимодействия с азотнокислым раствором урана наблюдается увеличение интенсивности и уширение полосы в области  $910\text{--}990\text{ см}^{-1}$  за счет внедрения в межслоевое пространство уранил-ионов (рис. 4, кривая 2). ИК-спектры природных нонтронитов, обработанных раствором с катионом уранила ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), показаны на рис. 5 (кривая 2). Наблюдается небольшой сдвиг полос колебаний Si–O–Si, что, вероятно, является следствием взаимодействия раствора уранил-иона с атомами кислорода из мостиков Si–O–Si. В синтетическом и природном смектитах полоса, соответствующая колебанию  $\text{UO}_2^{2+} \sim 930\text{ см}^{-1}$  (на рис. обозначена звездочкой), перекрывается с колебанием SiOSi-группы и проявляется ее уширением. Для определения

полосы уранила необходимо разложение как исходных спектров (рис. 6а, 7а), так и спектров образцов, обработанных уранилнитратом (рис. 6б, 7б). Разложение фрагментов ИК-спектров проведено методом математического моделирования с использованием функции Фогта. В сравнении с синтетическими образцами сорбционные показатели природных глин со дна Тихого океана и Охотского моря существенно лучше (табл. 2, рис. 5, 7б). После разложения полосы в области валентных колебаний уранил-иона интенсивность полосы (обозначенной звездочкой) в природном образце в 2 раза выше, чем в синтетическом. ИК-спектроскопия более наглядно демонстрирует взаимодействие и внедрение  $\text{UO}_2^{2+}$  в структуры таких сорбентов, как, например, мох (рис. 4, кривая 3), где полоса уранил-иона не накладывается на полосу исследуемого образца и проявляется явно.

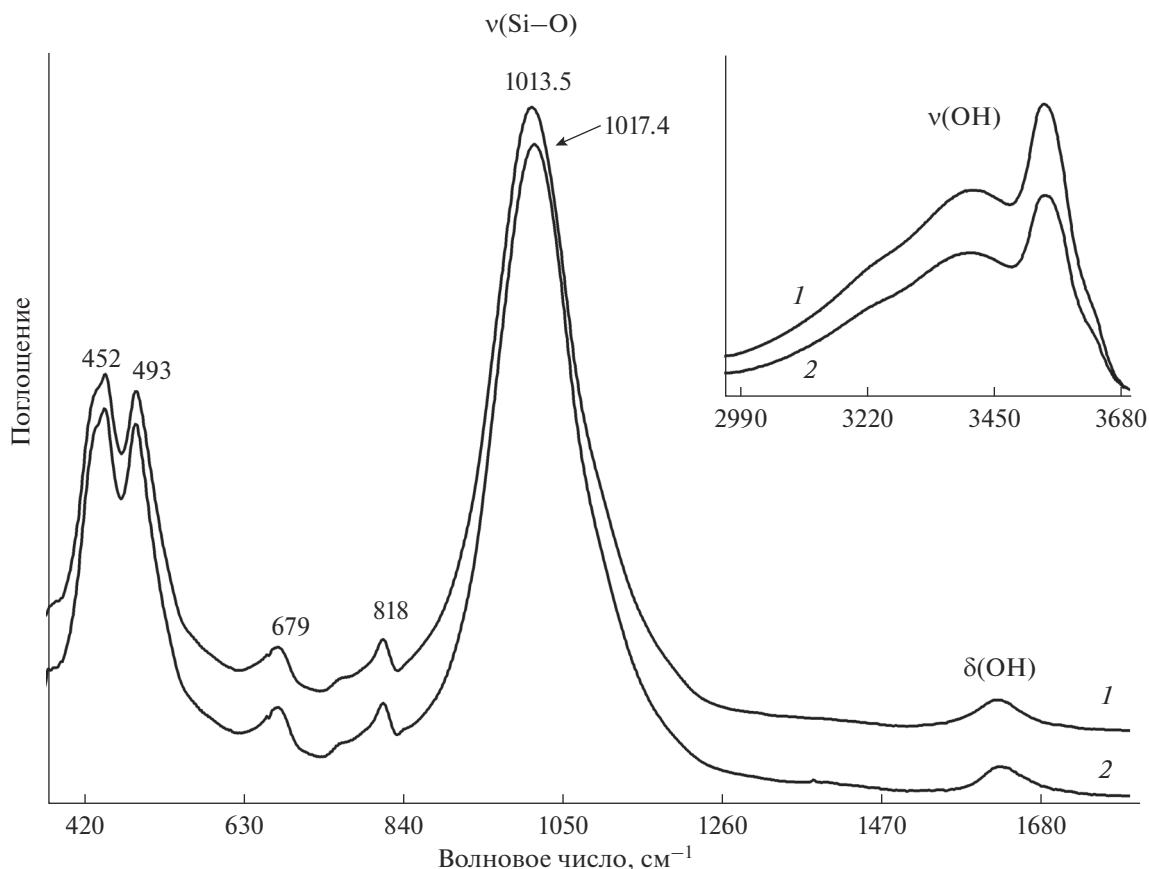


Рис. 5. ИК-спектры природного образца нонтронита 930/10: 1 – исходный, 2 – после обработки уранилнитратом. На вставке – область валентных колебаний OH-группы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что основными причинами связывания радионуклидов являются не только обменные процессы, но и образование поверхностных комплексов [26–28]. Взаимодействие иона уранила с поверхностью природных минералов, содержащих ионы железа, изучено методом ЭПР [29, 30]. В исходных образцах ионы  $\text{Fe}^{3+}$  регистрируются преимущественно в октаэдрических позициях. В ЭПР-спектрах после сорбции уранила фиксируется широкая (80–120 мТл) симметричная линия комплексов с железом в области  $g =$

$= 2.05$ . Как видно из табл. 3, после сорбции урана количество парамагнитных центров (ПМЦ) увеличивается, что свидетельствует об окислении железа(II), входящего в структуру нонтронитов океанических осадков, до железа(III). В местах разрывов связей освобождаются краевые атомы кислорода и металла, что приводит к возникновению некомпенсированных парамагнитных центров с повышенной энергетикой, обеспечивающих устойчивое связывание уранила [7].

Показано, что в процессе взаимодействия природных нонтронитов и синтетических слоистых силикатов с раствором, содержащим уранил-ион, меняются структурные параметры как природных, так и синтетических материалов. Это происходит в результате вхождения уранил-ионов в межслоевое пространство, а также вследствие деформации структурных полиэдров. Методами ЭПР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой высокого разрешения выявлено, что лучшими сорбционными характеристиками обладают природные железосодержащие нонтрониты донных отложений. Полученные результаты позволяют наметить пути модификации материалов геохими-

Таблица 3. Изменение количества ПМЦ после сорбции урана из растворов с содержанием урана(VI)  $2.4 \times 10^{-4}$  г/л (тип центров  $\text{Fe}^{3+}$  структурный)

Образец	Количество ПМЦ, отн. ед	
	исходный образец	после сорбции урана
Ge 99-43	359	532
930/10	482	633

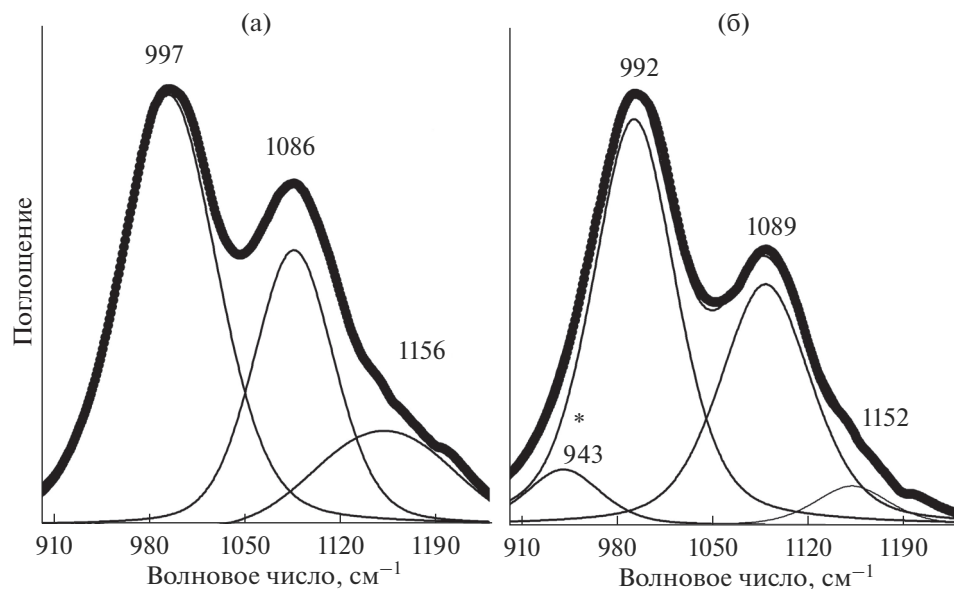


Рис. 6. Разложение фрагмента ИК-спектра образца 198 в области валентных колебаний Si–O: а – исходный, б – обработанный уранилнитратом, звездочкой отмечена полоса валентного колебания уранил-иона.

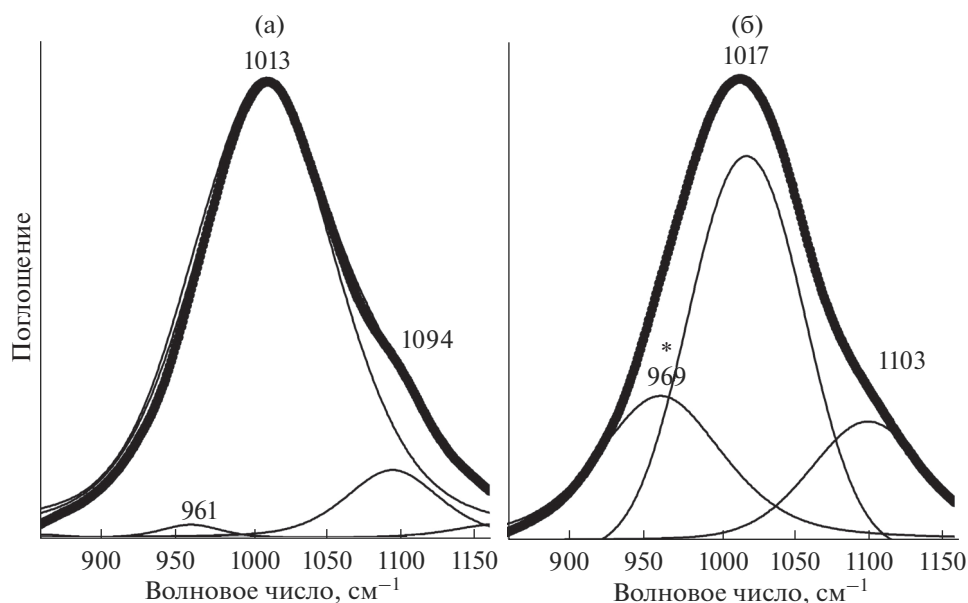


Рис. 7. Разложение фрагмента ИК-спектра образца 930/10 в области валентных колебаний Si–O: а – исходный, б – обработанный уранилнитратом, звездочкой отмечена полоса валентного колебания уранил-иона.

ческих барьеров в зависимости от нужд конкретных производств.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность сотруднику Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН д.г.-м.н. А.Н. Деркачеву за предоставленные природные образцы и сотруднику ИГМ СО РАН Т.Н. Григорьевой за

обсуждение результатов. Инструментальные исследования проведены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания, проекты № 0330-2016-0017 и 0330-2016-0010.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалев В.П., Мельгунов С.В., Пузанков Ю.М., Раевский В.П. Предотвращение неуправляемого рас-



- пространения радионуклидов в окружающую среду (геохимические барьеры на смектитовой основе). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1996.
2. *Palchik N.A., Grigorieva T.N., Moroz T.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 2. P. 138. doi 10.1134/S0036023 [Пальчик Н.А., Григорьева Т.Н., Мороз Т.Н. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 2. С. 172.]
  3. *Palchik N.A., Grigorieva T.N., Moroz T.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 5. P. 511. doi 10.1134/S0036023614050131 [Пальчик Н.А., Мороз Т.Н., Григорьева Т.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 5. С. 681.]
  4. *Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Кн. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 1990.
  5. *Sakharov B.A., Drits V.A.* // Lithol. Miner. Resour. 2015. V. 50. P. 50. doi 10.1134/S0024490215010058 [Сахаров Б.А., Дриц В.А. // Литология и полезные ископаемые. 2015. № 1. С. 55]
  6. *Timacher R.M., Holmhoe M., Tournassat S. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2016. V. 171. 130.
  7. *Разворотнева Л.И., Богуславский А.Е., Ковалев В.П. и др.* // Экология промышленного производства. 2007. № 3. С. 33.
  8. *Katpos B., Aguilar-Carillo J., Algarra M. et al.* // Appl. Clay Sci. 2013. V. 85. P. 53.
  9. *Горбаренко С.А., Деркачев А.Н., Астахов А.Н. и др.* // Тихоокеанская геология. 2000. Т. 19. № 2. С. 58.
  10. *Деркачев А.Н., Баранов Б.В., Карп Б.Я. и др.* // Докл. РАН. 2009. Т. 426. № 6. С. 782.
  11. *Palchik N.A., Moroz T.N., Grigorieva T.N. et al.* // Crystallogr. Rep. 2017. V. 62. № 1. P. 91. doi 10.1134/S1063774517010163 [Пальчик Н.А., Мороз Т.Н., Григорьева Т.Н. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 1. С. 86.]
  12. *Koo Tae-hee, Kim Jee-young, Choi Jong-woo, Kim Jin-wook* // Clays and Clay Minerals. 2017. V. 65. № 6. P. 410. doi 10.1346/CCMN.2017.064080
  13. *Trillo J.M., Poyato J., Tobías M.M., Castro M.A.* // Clay Minerals. 1990. V. 25. № 4. P. 485.
  14. *Palchik N.A., Grigorieva T.N., Moroz T.N.* // Crystallogr. Rep. 2013. V. 58. № 2. P. 302. doi 10.1134/S1063774513020193 [Пальчик Н.А., Григорьева Т.Н., Мороз Т.Н. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 2. С. 275.]
  15. *Пальчик Н.А., Разворотнева Л.И., Мороз Т.Н. и др.* // Вопросы естествознания. 2018. № 4 (18). С. 33.
  16. *Булах А.Г.* Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М.: Недра, 1967.
  17. *Разворотнева Л.И., Богуславский А.Е., Маркович Т.И.* // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 274.
  18. *Zhang C., Liu X., Tinnacher R.M.* // Environ. Sci. Technol. 2018. Article ASAP. doi 10.1021/acs.est.8b02504
  19. *Jones A.M., Murphy C.A., Waite T.D., Collins R.N.* // Environ. Sci. Technol. 2017. V. 51. P. 12573. doi 10.1021/acs.est.7b01793
  20. *Frost R.L., Klopprogge T., Ding Z.* // Spectrochim. Acta. Part A. 2002. V. 58. P. 1881.
  21. *Kuligiewicz A., Derkowski A., Marek S. et al.* // Clays and Clay Minerals. 2015. V. 63. № 1. P. 15. doi 10.1346/CCMN.2015.0630102
  22. *Farmer V.C.* // Infrared Spectra of Minerals / Ed. Farmer V.C. L.: The Mineralogical Society, 1974. P. 331.
  23. *Frost R.L.* // Spectrochim. Acta. Part A. Molec. Biomolec. Spectrosc. 2004. V. 60. № 7. P. 1469.
  24. *Cejka J., Muck Jr.A., Cejka J.* // Phys. Chem. Minerals. 1984. V. 11. P. 172.
  25. *Tsarev T., Waite T.D., Collins R.N.* // Environ. Sci. Technol. 2016. V. 50. № 15. P. 8223. doi 10.1021/acs.est.6b02000
  26. *Liu X., Lu X., Cheng J. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2013. V. 117. P. 180.
  27. *Liu X., Lu X., Cheng J. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. V. 168. P. 293.
  28. *Milodowski A.E., Norris S., Alexander W.R.* // Appl. Geochem. 2016. V. 66. P. 184.
  29. *Worasith N., Goodman B.A., Deng W.* // J. Appl. Sci. 2018. V. 17. № 1. P. 12. doi 10.14416/j.appsci.2018.05.002
  30. *Balena S.P., Messerschmidt I., Tomazoni J.C. et al.* // J. Brazil. Chem. Soc. 2011. V. 22. № 9. P. 1788. doi 10.1590/S0103-50532011000900023