



УДК 546.027:541.12.121;553.611.6

© 2007

Академик НАН України **Э. В. Соботович, А. В. Пушкарев,
А. С. Литовченко, Р. А. Пушкарева, В. В. Долин**

Феномен изотопного осмоса при использовании бентонитовых мембран

The distilled water transfer through a bentonite membrane into a vessel with tritium ($\text{HTO} \ll \text{H}_2\text{O}$) and deuterium (99.84% of D_2O) water has been experimentally studied. The phenomenon of isotopic osmosis is observed in the series of experiments. It is shown that this effect is caused by the difference in the hydrogen isotopic composition of water in two conjugated vessels. The values of the rate constants and the osmosis pressure are assessed.

Общей стратегией при реализации мероприятий по предотвращению загрязнения подземных вод является применение физических барьеров. При сооружении таких барьеров, где основное внимание уделяется достижению низкой гидравлической проводимости для ограничения адвективного переноса загрязнений, обычно используют бентониты. Для этих пород характерны весьма низкие значения гидравлической и диффузионной проницаемости. Так, для консолидированного бентонита в зависимости от его плотности значения эффективной диффузии НТО (тритиевая метка в молекуле воды, используемая в качестве индикатора массопереноса) определяются в пределах от $4,4 \cdot 10^{-11}$ [1] до $9,7 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [2], при плотностях соответственно 2,0 и $1,18 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Столь же малы значения их гидравлической проницаемости на уровне $(1,3-9) \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [3].

При изучении взаимодействия обогащенной тритием воды и глинистых минералов нами обсуждалась возможность вхождения трития в структуру филлосиликатов [4–6]. Вместе с тем при исследовании диффузии трития через бентонитовую мембрану нами был обнаружен эффект перемещения дистиллированной воды через мембрану в цилиндр с тритиевой водой. В настоящее время хорошо известна способность глинистых пород действовать в качестве полупроницаемых мембран [7–9]. Мембранные свойства глинистых пород обычно обусловлены химическим осмосом, т. е. движением флюидов вследствие концентрационного градиента в сторону повышения концентрации растворов и снижения водной активности. Кроме того, процесс осмотического переноса может осуществляться под влиянием термического или электрического градиентов [8, 9]. Пределы, в которых глинистые породы действуют как полупроницаемые мембраны, количественно оцениваются посредством коэффициента осмотической активности (КОА) [7, 10]. Авторы отмечают, что на величину КОА оказывают влияние различные факторы, в частности, статическое давление

в грунтах, тип и количество глинистых минералов, тип и состав поровых растворов и др. Присутствие электролитов также сказывается на мембранном эффекте в натриевом бентоните [8, 9, 11], который является предпочтительным материалом для сооружения барьеров против распространения различных типов загрязнений.

Вместе с тем в литературе отсутствуют сведения о том, что возможен осмотический эффект на бентонитовых мембранах, разделяющих дистиллированную воду и воду, содержащую молекулы НТО. Для выяснения природы этого явления нами была выполнена серия экспериментов.

В качестве полупроницаемой мембраны был использован бентонит (Б) второго слоя Черкасского месторождения [12]. Химический состав бентонитовых глин, % (мас.): SiO₂ 58,8; TiO₂ 1,14; Al₂O₃ 17,58; Fe₂O₃ + FeO 6,3; MnO 0,03; MgO 2,17; CaO 2,16; Na₂O + K₂O 0,06–0,29; P₂O₅ 0,05; S 0,05–0,34; п.п.п. 9,7.

Бентонитовая паста готовилась с использованием дистиллированной воды и в одном случае с использованием обогащенной тритием воды (смесь H₂O ≫ НТО, далее НТО). Процесс набухания пасты продолжался 3 сут при комнатной температуре. Из полученной пасты готовилась мембрана толщиной 50 мм в стеклянном цилиндре диаметром 34 мм. В стеклянный цилиндр наливалась вода до уровня 30 мм выше бентонитовой мембраны. В качестве жидкой фазы использовалась дистиллированная вода, дейтериевая вода (99,84%) и НТО с различной удельной активностью. Химический состав НТО, мг-экв/л: Ca²⁺ + Mg²⁺ 10,1; Na⁺ 0,41; K⁺ 0,027; HCO₃⁻ 6,84; SO₄²⁻ 1,75; Cl⁻ 0,42; pH 10,2.

Стеклянный цилиндр помещался в резервуар с дистиллированной водой таким образом, что уровень воды в резервуаре совмещался с уровнем воды в цилиндре. Резервуар и цилиндр во избежание интенсивного испарения закрывали крышками, но без герметизации. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Эксперименты выполнялись при температуре (21 ± 3) °С. Всего исследовано 9 вариантов экспериментальных систем (табл. 1). Соотношение объемов жидкости в цилиндре и резервуаре соотносилось в среднем как 1 : 12 (системы 1–3) или 1 : 24 (системы 4–9). Длительность экспериментов составляла до 295 сут. Фиксация уровней воды производилась через каждые 7 сут. В ходе экспериментов наблюдалось приращение уровня жидкости в цилиндре и изменение уровня жидкости в резервуаре. Влияние изменения концентрации трития в воде на эффект осмотического перемещения дистиллированной воды через бентонитовую мембрану оценено посредством использования разбавленной в 2 и в 4 раза исходной НТО (соответственно смеси 4, 5). Кроме того, в качестве контроля влияния фактора химического осмоса исследована система с участием

Таблица 1. Типы экспериментальных систем

Номер эксперимент. систем	Цилиндр	Резервуар	pH воды в резервуаре	h_{\max} , мм	k , 10 ⁻⁷ с ⁻¹
1	НТО	H ₂ O	8,40	23	1,85
2	НТО	H ₂ O	8,34	29	1,62
3	H ₂ O	НТО	8,03	2	0,87
4	НТО (0,5 C)	H ₂ O	8,03	24	1,74
5	НТО (0,25 C)	H ₂ O	8,25	17	1,51
6	НТО	НТО	8,33	7	1,39
7	НТО	H ₂ O + NaCl	6,77	+2/-3	Не опр.
8	D ₂ O	H ₂ O	8,59	20	2,08
9	H ₂ O	H ₂ O	7,67	0	Не опр.

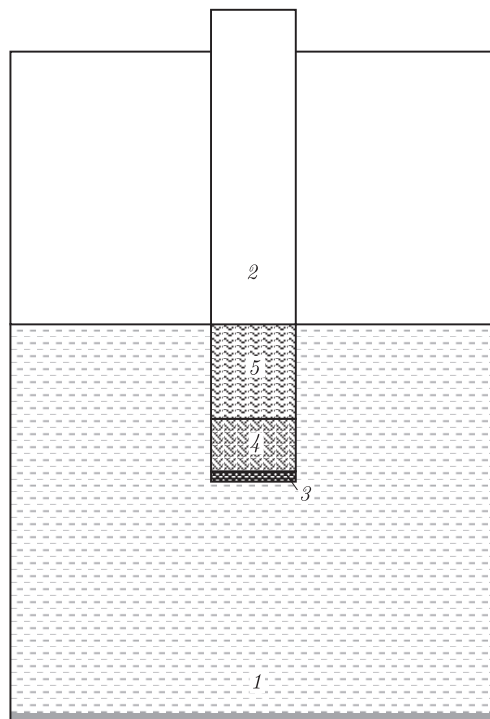


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — резервуар; наполненный дистиллированной водой (H_2O); 2 — стеклянный цилиндр; 3 — медная сетка; 4 — бентонитовая мембрана; 5 — тритиевая вода (НТО)

разбавленного электролита (1 М раствор $NaCl$). Во всех вариантах экспериментальных систем были измерены значения рН жидкости в резервуаре (табл. 1). Интенсивность испарения из сосуда в условиях выполнения экспериментов составила менее $0,02 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2}/\text{сут}$. За время эксперимента изменений толщины бентонитовой мембраны не наблюдалось.

В результате выполненных исследований было установлено, что поведение жидкости в цилиндре над бентонитовой мембраной зависит от изотопного состава воды в цилиндре и резервуаре. В случае использования дистиллированной воды в резервуаре и цилиндре (система 9) над бентонитовой мембраной за 141 сут эксперимента подъема жидкости не наблюдалось. В остальных экспериментальных системах поведение жидкости было существенно иным.

В случае использования дейтериевой воды (система 8) на 5 сут эксперимента было зафиксировано начало подъема уровня воды в цилиндре, который продолжался 140 сут и достиг 20 мм превышения над исходным уровнем (рис. 2). Более существенный мембранный эффект наблюдался в экспериментальных системах с тритиевой водой. В системе 2, где использовалась НТО исходной активности, подъем жидкости в цилиндре начался на 15 сут от начала эксперимента и продолжался 250 сут. Максимальное превышение уровня воды в цилиндре относительно исходного уровня составило 29 мм, т. е. произошло почти 2-кратное увеличение объема жидкости в цилиндре (см. рис. 2).

Несколько менее этот эффект проявился в системах, где бентонитовая мембрана была приготовлена на тритиевой воде (система 1), а также в тех случаях, когда исходная НТО была разбавлена в 2 раза (система 4) и еще менее в случае разбавления исходной НТО в 4 раза (система 5).

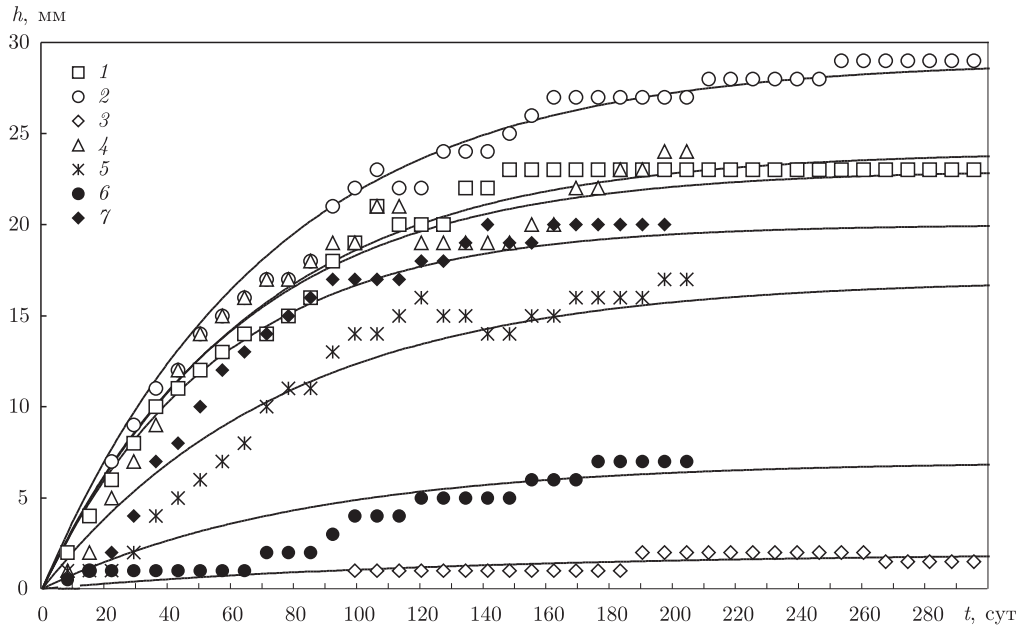


Рис. 2. Динамика изменения уровня воды в цилиндрах экспериментальных систем: цифрами обозначены номера экспериментальных систем (см. табл. 1); сплошной линией показаны расчетные кривые

В свете изложенного несколько неожиданным оказался результат эксперимента в варианте, когда и в резервуаре, и в цилиндре находилась НТО (система 6). В этом случае наблюдался, хотя и очень слабый (до 7 мм), подъем уровня жидкости в цилиндре (см. рис. 2). Практически не проявился эффект осмотического подъема уровня жидкости в экспериментальной системе 3 (в резервуаре НТО, в цилиндре H_2O).

Более сложный характер изменения уровня исходной тритиевой воды в цилиндре наблюдался в присутствии электролита (NaCl) в резервуаре. На первой стадии происходил осмотический подъем уровня жидкости в цилиндре на протяжении первых 60 сут (+3 мм), который затем сменился снижением уровня до -3 мм относительно исходного уровня, т. е. процесс перешел в режим обратного осмоса.

Динамика наблюдаемого изменения уровня воды в цилиндре для систем 1–6 и 8 позволяет с высокой достоверностью рассчитать константы скорости этого процесса (k) с применением уравнения формальной кинетики для необратимого процесса:

$$h(t) = h_{\max}(1 - e^{-kt}), \quad (1)$$

где h_{\max} — максимальный уровень подъема воды в цилиндре (см. рис. 2). Расчетные данные для систем 1, 2, 4, 5, 8 попадают в 10% доверительный интервал, для систем 6 и 3 доверительный интервал равен 20% при вероятности 95%. Константы скорости подъема уровней воды составляют $(1,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ и в небольшой степени зависят от концентрации тяжелых изотопов водорода. Максимальная скорость подъема уровня воды отмечается в системе с резервуаром, заполненным тяжелой водой (8), минимальная — в системе 3, где НТО была помещена в резервуар, а H_2O — в цилиндр (см. табл. 1).

Величина осмотического давления для разбавленных растворов неэлектролитов может быть оценена с учетом уравнения Вант-Гоффа (1)

$$P = CRT, \quad (2)$$

где P — осмотическое давление кПа; C — мольнообъемная концентрация (молярность), моль/л; R — универсальная газовая постоянная ($0,082 \text{ дм}^3 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{Т}^{-1}$); T — абсолютная температура раствора, К.

Расчеты показали, что для использованной в экспериментах НТО осмотическое давление, обусловленное химическим составом тритиевой воды (см. выше с. 180), не могло превысить 0,04 кПа, что обеспечивало в различных экспериментальных системах подъем уровня жидкости в цилиндрах не более 1,7 мм. В действительности, как видно из табл. 1, максимальный подъем уровня для исходной НТО равен 29 мм, т. е. произошло практически удвоение объема жидкости в цилиндре над бентонитовой мембраной.

Таким образом, в серии экспериментов нами наблюдался эффект изотопного осмоса, ранее не описанный в литературе. Осмотический эффект от бентонитовой мембраны не наблюдается (или выражен крайне слабо) в случаях, когда ниже и выше ее размещается однообразная по изотопному составу среда (H_2O или НТО). В случае существенных различий в изотопном составе воды выше бентонитовой мембраны (НТО) и ниже ее (H_2O) проявляется изотопный осмотический эффект, тем больший, чем выше концентрация трития в цилиндре. Изотопный осмотический эффект проявляется и в случае размещения дейтериевой воды выше бентонитовой мембраны. Присутствие электролита гасит изотопный осмотический эффект, однако с некоторой задержкой во времени. Приближенная оценка величины изотопного осмотического давления, выполненная на основе измерения приращения массы жидкости в цилиндре, составляет от 0,2 до 0,29 кПа.

1. Melkior T., Mourzagh D., Yahiaoui S. et al. Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species // Appl. Clay Sci. — 2004. — **26**. — P. 99–107.
2. Garcia-Gutierrez M., Missana T., Mingarro M. et al. Solute transport properties of compacted Ca-bentonite used in FEBEX project // Contam. Hydrol. — 2001. — **47**, No 2–4. — P. 127–137.
3. Aertsens M., Wemaere I., Wouters L. Spatial variability of transport parameters in the Boom Clay // Appl. Clay Sci. — 2004. — **26**. — P. 37–45.
4. Пушкарев А. В., Пушкарева Р. А., Литовченко А. С., Колтунов Б. Г. Буферные свойства геологической среды в местах размещения хранилищ тритийсодержащих радиоактивных отходов // Зб. наук. праць Держ. наук. центру радіогеохімії навколишнього середовища. Сер. Техногенно-екологічна безпека навколишнього середовища. — Київ, 2000. — **1**. — С. 117–127.
5. Пушкарьов О. В., Яковлев Є. О., Пушкарьова Р. О. та ін. Гідрогеоміграція тритію в місцях розміщення сховищ РАВ // Мінер. ресурси України. — 2003. — № 2. — С. 38–40.
6. Пушкарьов О. В., Литовченко А. С., Пушкарьова Р. О., Яковлев Є. О. Динаміка накопичення тритію в мінеральному середовищі // Там же. — № 3. — С. 42–45.
7. Olsen H. W., Yearsley E. N., Nelson, K. R. Chemico-osmosis versus diffusion-osmosis // Transport. Res. Record. — 1990. — 1288. — P. 15–22.
8. Malusis M. A., Shackelford C. D., Olsen H. D. A laboratory apparatus to measure chemico-osmotic efficiency coefficients for clay soils / Geotech. Testing. J. — 2001. — **24**, No 3. — P. 229–242.
9. Malusis M. A., Shackelford C. D. Chemico-osmotic efficiency of a geosynthetic clay liner // J. Geotech and Geoenvironmental Engin. — 2002. — **128**, No 2. — P. 97–106.
10. Staverman A. J. Non-equilibrium thermodynamics of membrane processes // Transactions of the Faraday Society. — 1952. — **48**, P. 176–185.
11. Keijzer Th. J. S., Kleingeld P. J., Loch J. P. G. Chemical osmosis in compacted clayey material and the prediction of water transport // Engin. Geol. — **53**, No 2. — P. 151–159.
12. Рева В. Г. Материалы детальной разведки Дашуковского участка Черкасского месторождения бентонитовых глин. — 1985.

Институт геохимии окружающей среды
НАН Украины и МЧС Украины, Киев

Поступило в редакцию 09.07.2006