

**ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ,
ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2015)**



Москва, 21–22 апреля 2015 г.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

**Российская академия наук
Отделение наук о Земле**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского
(ГЕОХИ РАН)**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт экспериментальной минералогии
(ИЭМ РАН)**

Российский фонд фундаментальных исследований

**ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ
И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2015)**

Москва, 21–22 апреля 2015 г.



ГЕОХИ

Москва

УДК 550.4:550.4.02:550.426:550.3:552.6:523.3:502.1
ББК 26.30 26.31
Т782

Ответственный редактор
проф. дгмн А.А.Кадик

**Заместитель
ответственного редактора**
проф. дгмн А.В. Бобров

Ответственный секретарь
Т.И.Цехоня

Редакционная коллегия

академик Л.Н.Когарко
чл.-корр. дхн О.Л.Кусков
чл.-корр. дгмн Ю.Б.Шаповалов
проф., дгмн А.А.Арискин
дгмн А.Р. Котельников
проф. дхн Ю.А.Литвин

дгмн О.А.Луканин
дхн Е.Г.Осадчий
дгмн Ю.Н.Пальянов
дхн Б.Н.Рыженко
дгмн.О.Г.Сафонов
кгмн О.И.Яковлев

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 21–22 апреля 2015 года. /Отв. редактор А.А.Кадик, - М: ГЕОХИ РАН, 2015, 426 с. ISBN 978-5-905049-11-8.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2015 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

Editor-in-Chief
prof. Dr of Geol.-Min. Sci. A.A.Kadik

**Deputy
Editor-in-Chief**
Prof. Dr of Geol.-Min. Sci. A.V. Bobrov

**Executive
Secretary**
T.I.Tsekhonya

Editorial Board

Academician, Dr of Geol.-Min.Sci. L.N. Kogarko
Corr.memb, Dr of Chem.Sci. O.L. Kuskov
Corr.memb, Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.B.Shapovalov
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.A.Ariskin
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.R.Kotel'nikov
Prof., Dr of Chem.Sci. Yu.A.Litvin
Dr of Geol.-Min.Sci. O.A.Lukanin

Dr of Chem.Sci. Eu.G.Osadchii
Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.N.Pal'yanov
Dr of Chem.Sci. B.N.Ryzhenko
Dr of Geol.-Min.Sci. O.G.Safonov
Cand.of Geol.-Min.Sci. O.I.Yakovlev

Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow, 2015 April 21–22. / Ed. A.A.Kadik, M.: GEOKHI RAS, 2015, 426 p. ISBN 978-5-905049-11-8.

The results of original research, new methods and idea focused on practicable decides of wide specra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2015.

ISBN 978-5-905049-11-8

© Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И.Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2015

УДК 620.267: 621.039.7

Определение коэффициентов диффузии Cs^+ в поровом растворе гнейса и долерита методом обратной диффузии

К.В. Мартынов¹, Е.В. Захарова¹, Г.М. Ахмеджанова², А.Р. Котельников²

¹Институт физической химии и электроники им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

Аннотация. Образцы гнейса и долерита плотностью (ρ) соответственно 2.715 и 3.016 г/см³, изготовленные в форме дисков диаметром 6.3 см и толщиной 0.7 см, были принудительно насыщены 0.01 моль/л раствором CsCl. После этого Cs из порового раствора образцов выщелачивали в дистиллированной воде в течение 140 суток при комнатной температуре. По различным участкам кривых выщелачивания, отражающим преобладающие процессы на разных этапах эксперимента, были рассчитаны эффективные (D_e) и кажущиеся (D_a) коэффициенты диффузии Cs^+ : $4.19 \cdot 10^{-8}$ и $1.57 \cdot 10^{-10}$ см²/сек для гнейса и $1.05 \cdot 10^{-7}$ и $1.54 \cdot 10^{-10}$ см²/сек для долерита. Эффективные коэффициенты диффузии Cs^+ в поровом растворе пород соотносятся пропорционально открытой пористости (ε) гнейса (0.0027) и долерита (0.0071). Коэффициенты сорбционной емкости ($\alpha = D_e/D_a$): 268 и 680 и массовые коэффициенты распределения ($K_d = \alpha/\rho$): 97.5 и 226 см³/г для гнейса и долерита соответственно, отражают более высокую сорбционную эффективность долерита по сравнению с гнейсом.

Ключевые слова: миграция радионуклидов, поровая диффузия, сорбционно-диффузионное взаимодействие, барьерные свойства пород.

Основным механизмом миграции радионуклидов в кристаллических горных породах является адвекция – перенос растворенных, коллоидных или псевдоколлоидных частиц, содержащих радионуклиды, потоком подземных вод, циркулирующих в горных массивах благодаря трещинной фильтрации. Фактором, препятствующим миграции радионуклидов, служит поверхностная сорбция частиц на минералах горных пород. Взаимодействие трещинных подземных вод с породой происходит не во всем объеме породы, а только на поверхности трещин. И если бы, кроме упомянутых выше, не было бы других факторов, влияющих на миграцию радионуклидов в кристаллических породах, их барьерные свойства определялись бы в основном скоростью фильтрации подземных вод. Вклад сорбционных процессов на стенках трещин невелик, так как количество сорбирующихся таким способом радионуклидов, как правило, очень мало в силу незначительности площади поверхности трещин даже с учетом эффекта шероховатости. Однако, значение сорбционной задержки резко повышается за счет диффузии частиц в поровом растворе горных пород. Открытая пористость кристаллических пород невелика: от долей до первых единиц процентов. Поэтому количество радионуклидов находящееся собственно в поровом растворе в результате диффузии из трещинной воды также пренебрежимо мало. Но диффузия делает доступной для сорбции поровую поверхность, величина которой в удельном выражении может составлять до $n \cdot 10^4$ см⁻¹. Именно поровая поверхность обеспечивает сорбционную емкость кристаллических пород, которая является одной из основных характеристик, определяющих барьерные свойства горного массива.

Ранее была предложена модель сорбционно-диффузионного взаимодействия трещинных вод с кристаллическими горными породами, сформулированы характеристики, описывающие барьерные свойства пород, и определен набор экспериментальных данных, необходимый для расчета этих характеристик [Мартынов, 2014]. Модель была опробована на примере сорбции Cs и Sr из хлоридных растворов на гнейсе и долерите – главных породах, слагающих горный массив Енисейского участка, расположенного вблизи ГХК (Красноярский край) и рассматриваемого для строительства объекта окончательной изоляции радиоактивных отходов. Для расчета барьерных характеристик пород были использованы литературные данные по коэффициентам диффузии Cs и Sr в гранитах. Это могло внести элемент неопределенности в полученные результаты, особенно в отношении долерита, более существенно отличающегося от гранитов по минеральному составу и структуре чем гнейс. Для получения более надежных

данных о барьерных свойствах пород Енисейского участка были проведены эксперименты по определению коэффициентов диффузии Cs и Sr на тех же образцах гнейса и долерита.

Плотность (ρ) и открытая пористость (ϵ) пород, определенные методом водонасыщения по ГОСТ 26450.1-85, составили соответственно для гнейса – 2.715 г/см³ и 0.0027, для долерита – 3.016 г/см³ и 0.0071. Диффузионные эксперименты проводили методом обратной диффузии (out diffusion method). Для этого образцы гнейса и долерита, изготовленные в форме дисков диаметром 6.3 см и толщиной 0.7 см, были принудительно насыщены раствором 0.01 моль/л CsCl + 0.01 моль/л SrCl₂. Насыщение производилось путем напуска раствора в емкость с предварительно высушенными при температуре 120°C до постоянного веса образцами после ее вакуумирования и выдержки при давлении 100 Па в течение нескольких часов. После этого образцы находились в насыщающем растворе в течение 2 месяцев для установления сорбционного равновесия. Затем поровый раствор выщелачивали из образцов в дистиллированной воде при комнатной температуре, с регулярным перемешиванием в течение 140 суток. Опыты проводили в статическом режиме с периодической сменой выщелата на свежий (по 200 см³ воды). Затем выщелаты подкисляли 70% HNO₃, концентрировали выпариванием до объема 10 см³ и анализировали на содержание Cs и Sr на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-2А (КОРТЭК) в режиме атомной эмиссии.

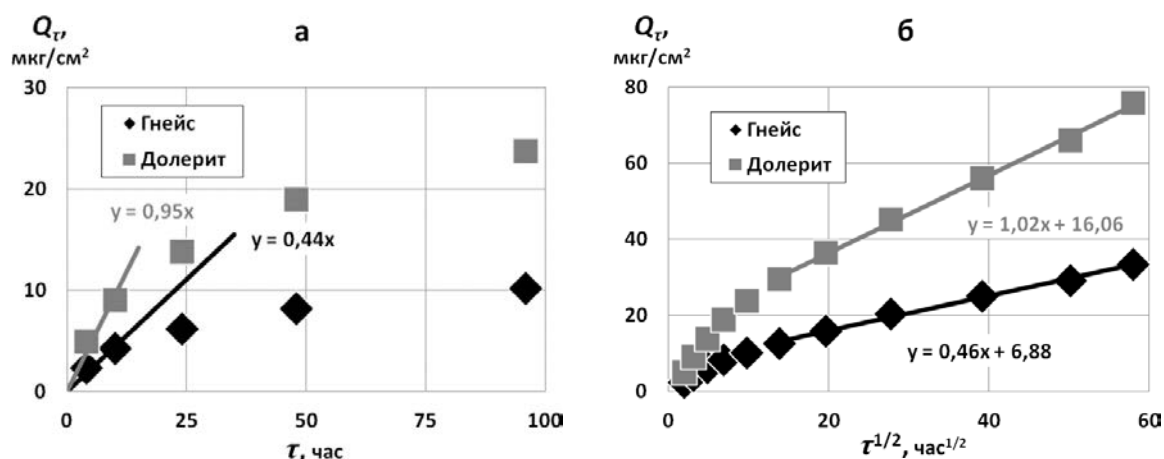


Рис. 1. Кривые выщелачивания Cs из поровых хлоридных растворов гнейса и долерита в дистиллированную воду при комнатной температуре и их аппроксимация для первого (а) и третьего (б) этапов выщелачивания.

Содержание Sr в выпаренных выщелатах находилось на пределе обнаружения использованного аналитического метода. Можно заключить, что Sr практически не выщелачивался из порового раствора образцов. Предлагаемое нами объяснение этого факта будет рассмотрено ниже. Результаты выщелачивания Cs представлены на рис. 1 в виде зависимостей суммарного количества Cs, выщелоченного через 1 см² поверхности образцов (Q_τ), от суммарной продолжительности выщелачивания (τ). Кривые выщелачивания можно разделить на три участка (этапа), соответствующие разным процессам в поровом пространстве образцов. На первом, самом коротком (до 10 час) этапе происходила диффузия Cs⁺ из порового раствора в выщелат при сохранении максимальной концентрации Cs в поровом растворе (в центральной части образца) равной исходной, и минимальной концентрации Cs в поровом растворе (в периферийных частях образца) равновесной к сорбционно-насыщенной поровой поверхности. То есть обратная диффузия на этом этапе происходила в условиях полного сорбционного насыщения поровой поверхности без участия сорбционных процессов. Это позволяет рассчитать эффективные коэффициенты диффузии:

$$D_e = (Q_\tau \cdot l/2) / (\Delta C_{n.p.} \cdot \tau),$$

где $\Delta C_{n.p.}$ – разница исходной и сорбционно-равновесной концентрации Cs в поровом растворе, l – толщина образца. Отношения Q_τ/τ определены из экспериментальных данных (рис. 1а). Фактически, это касательные к кривым выщелачивания при $\tau = 0$. Исходное содержание Cs в

поровом растворе образцов, равное его содержанию в насыщающем растворе после установления равновесия, определено аналитически – 934 мкг/см³. Концентрации Cs в поровом растворе образцов, равновесные полному сорбционному насыщению поровой поверхности, определены из изотерм сорбции Лэнгмюра (рис. 2а) и зависимостей поверхностных коэффициентов распределения ($K_A^{физ}$) от содержания Cs в растворе (C_p) (рис. 2б), построенным по данным [Мартынов, 2014] для сорбции Cs из хлоридных растворов на дробленых образцах гнейса и долерита. Значения сорбционно-равновесных концентраций Cs в условиях сорбционного насыщения поровой поверхности практически оказались пренебрежимо малы: для гнейса – 1.3, для долерита – 1.1 мкг/см³. Рассчитанные величины $D_e^{Cs^+}$ составили для гнейса – $4.19 \cdot 10^{-8}$, для долерита – $1.05 \cdot 10^{-7}$ см²/сек. Эффективные коэффициенты диффузии Cs⁺ в поровом растворе пород соотносятся пропорционально открытой пористости гнейса (0.0027) и долерита (0.0071).

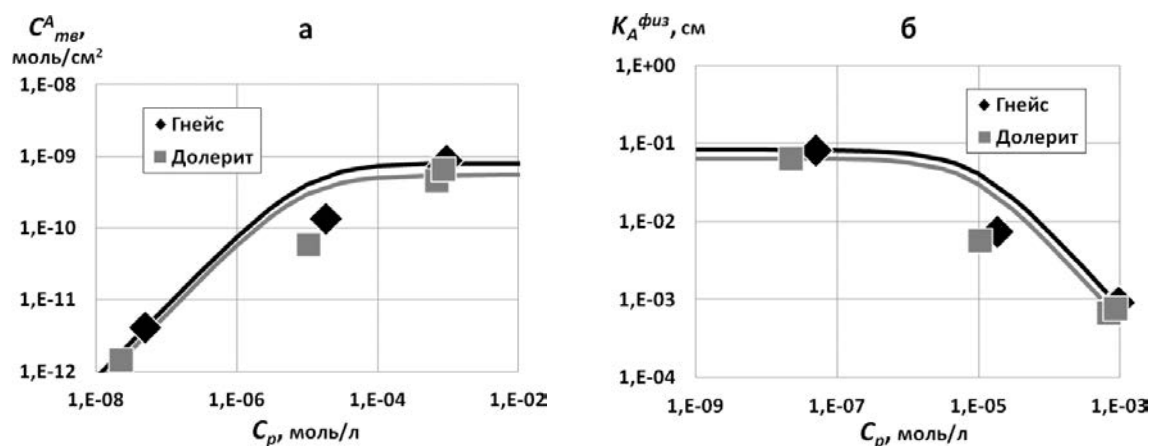


Рис. 2. Изотерма сорбции Лэнгмюра (а) и поверхностный коэффициент распределения (б) для сорбции Cs из хлоридных растворов на дробленых образцах гнейса и долерита.

На втором этапе выщелачивания происходило изменение максимальной концентрации Cs в поровом растворе от исходной до равновесной к сорбционно-насыщенной поровой поверхности. Продолжительность этого этапа составляла не менее 4 суток (рис. 1). На третьем этапе процесс выщелачивания Cs происходил при максимальной концентрации Cs в поровом растворе равновесной по отношению к сорбционно-насыщенной поровой поверхности (в центральной части образцов) и сопровождался десорбцией Cs с поровой поверхности и соответствующим уменьшением его содержания в поровом растворе в периферийной части образцов. Такой процесс можно рассматривать как обратный по отношению к продвижению диффузионных фронтов сорбирующихся частиц из трещинного раствора в пористую матрицу. С учетом десорбционного эффекта могут быть оценены кажущиеся коэффициенты диффузии:

$$D_a = Q_{\tau}^2 / [(C_{me}^V)^2 \cdot \tau \cdot \pi].$$

Отношения Q_{τ}^2/τ определены из экспериментальных данных (рис. 1б). Величина C_{me}^V – это объемное содержание в образцах Cs, сорбированного на поровой поверхности при ее полном насыщении:

$$C_{me}^V = C_{me}^A \cdot s,$$

где C_{me}^A – величина предельного сорбционного насыщения поровой поверхности образцов, прямо определяемая по изотермам сорбции Лэнгмюра (рис. 2а): для гнейса – 0.106, для долерита – 0.073 мкг/см²; s – размер удельной сорбционно-доступной поровой поверхности:

$$s = \alpha / K_A^{физ},$$

где α – коэффициент сорбционной емкости:

$$\alpha = D_e / D_a.$$

Значения $K_A^{физ}$, рассчитанные по экспериментальным данным (рис. 2б), составили для гнейса – 0.082, для долерита – 0.064 см. Величины s подбирали так, чтобы выполнялись приведенные

выше соотношения. Они получились равными: для гнейса – 3250, для долерита – 10590 см⁻¹. В соответствии с этими значениями кажущиеся коэффициенты диффузии $D_a^{Cs^+}$ равны $1.57 \cdot 10^{-10}$ и $1.54 \cdot 10^{-10}$ см²/сек, а коэффициенты сорбционной емкости α равны 268 и 680 для гнейса и долерита соответственно. Массовые коэффициенты распределения K_d для монолитных образцов рассчитывали из соотношения

$$K_d = \alpha/\rho.$$

Они составили 97.5 и 226 см³/г для гнейса и долерита соответственно.

Таблица 1. Диффузионо-сорбционные параметры и барьерные характеристики гнейса и долерита для Cs⁺ из хлоридных растворов

Порода	ε	ρ , г/см ³	D_e , см ² /сек	D_a , см ² /сек	$K_A^{физ}$, см	s , см ⁻¹	α	K_d , см ³ /г
Гнейс	0.0027	2.715	$4.19 \cdot 10^{-8}$	$1.57 \cdot 10^{-10}$	0.082	3250	268	97.5
Долерит	0.0071	3.016	$1.05 \cdot 10^{-7}$	$1.54 \cdot 10^{-10}$	0.064	10590	680	226

Рассчитанные диффузионо-сорбционные параметры и барьерные характеристики пород (табл. 1) отражают более высокую сорбционную эффективность долерита по сравнению с гнейсом. Полученные значения параметров для долерита довольно существенно отличаются от предлагавшихся ранее [Мартынов, 2014] и, в то же время, представляются более адекватными. В качестве примера можно сравнить новое и старое значения удельной сорбционно-доступной поровой поверхности для долерита: 10590 против 90000 см⁻¹. Действительно, даже для дробленых образцов долерита значение

$$s = a \cdot \rho,$$

где a – удельная поверхность, определенная по адсорбции азота, составляет 41100 см⁻¹. Вряд ли можно ожидать, что у монолитного образца значение s будет вдвое больше. Напротив, нынешняя оценка, составляющая около 26% от величины для дробленого образца, которую следует считать предельно возможной, представляется разумной.

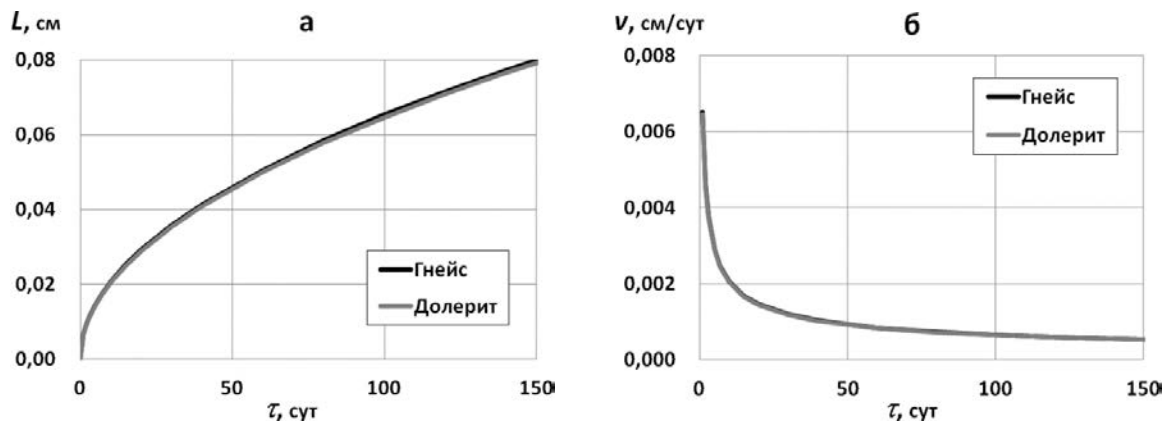


Рис. 3. Глубина (а) и скорость (б) распространения диффузионного фронта Cs⁺ в хлоридном поровом растворе гнейса и долерита.

Можно предположить две причины возникновения неточностей на предыдущем этапе работы. Первая, которая уже упоминалась, – это использование для расчетов неадекватных коэффициентов диффузии. Но есть и другая причина: недостаточная продолжительность сорбционных экспериментов с монолитными образцами, приведшая к большим погрешностям определения экспериментальных параметров на фоне недостаточно проявленных эффектов из-за ограниченного времени взаимодействия. Так ранее определенные величины поверхностного коэффициента распределения для монолитных образцов K_A^{zeo} составили 4.4 и 170 см для гнейса и долерита соответственно [Мартынов, 2014]. Оценка величин K_A^{zeo} по параметрам из табл. 1, с которыми они связаны соотношениями:

$$K_A^{zeo} = K_A^{физ} \cdot L \cdot s = \alpha \cdot L,$$

где L – глубина распространения диффузионного фронта:

$$L = (\pi \cdot D_a \cdot \tau)^{1/2},$$

дает значения для гнейса и долерита: 6.5 и 16.4 см соответственно. Как и в предыдущем примере, наиболее существенное расхождение значений K_A^{zeo} наблюдается для долерита. Действительно, за время сорбционных экспериментов (14 сут) на образцах гнейса и долерита глубина диффузионного фронта для обеих пород составила 0.25 мм (рис. 3а). Этого было достаточно, чтобы задействовать всю сорбционно-доступную поверхность дробленых образцов (размер зерен был меньше 0.5 мм), но недостаточно, чтобы получить представительные результаты на монолитных образцах. При этом скорость распространения диффузионного фронта

$$v = L/\tau$$

на начальном отрезке времени является максимальной (рис. 3б). Это еще больше увеличивает относительные погрешности определения параметров на фоне их малых значений.

Совпадение глубины и скорости распространения диффузионного фронта Cs^+ в хлоридном поровом растворе для гнейса и долерита определяется близкими значениями кажущихся коэффициентов диффузии и в достаточной степени случайно. Однако оно отражает важное различие между эффективными коэффициентами диффузии, соотношение которых определяется главным образом открытой пористостью пород, и кажущимися коэффициентами диффузии, которые обратно пропорциональны удельной сорбционно-доступной поровой поверхности:

$$D_a = D_e / (s \cdot K_A^{физ}).$$

Вернемся к вопросу о том, почему не удалось наблюдать обратную диффузию Sr из порового раствора изученных образцов. Нельзя забывать, что диффузия присуща не только катионам, но также анионам и нейтральным частицам, в том числе воде (так называемая самодиффузия). Более того нейтральные и отрицательно заряженные частицы, как правило, не сорбируются породами и поэтому имеют преимущество по скорости диффузии перед катионами. В рассматриваемом случае такой частицей был анион Cl^- . Его концентрация в поровом растворе уменьшалась за счет диффузии в выщелачивающую воду быстрее, чем концентрации катионов. На катион Cs^+ это не повлияло, а катион Sr^{2+} гидролизировался и выпал в осадок. Таким образом, изменение анионного состава порового раствора за счет диффузии привело к образованию своеобразного гидрохимического барьера, запечатавшего Sr в поровом пространстве образцов. Подобные эффекты за счет кислотно-основного, окислительно-восстановительного и других видов химического взаимодействия могут наблюдаться в реальных условиях при миграции радионуклидов.

Таким образом, при определении барьерных характеристик кристаллических горных пород по отношению к радионуклидам, мигрирующим с трещинными подземными водами, необходимо обратить внимание на следующие аспекты:

- 1) использовать кажущиеся коэффициенты диффузии для сорбирующихся частиц, изученные на породах, имеющих структуру пористости аналогичную исследуемым, или оцененные с учетом реальных величин удельной сорбционно-доступной поверхности;
- 2) для повышения надежности результатов необходимо согласование экспериментальных данных полученных разными методами;
- 3) продолжительность экспериментов по определению параметров, связанных с диффузией сорбирующихся частиц через малопористую матрицу должна быть достаточна для получения достоверных данных в зависимости от характеристик матрицы и частиц;
- 4) состав поровых растворов, как в процессе экспериментов, так и в реальных условиях может изменяться за счет сочетания диффузионно-сорбционного и химического взаимодействия.

Литература

Мартынов К. В., Константинова Л. И., Коневник Ю. В., Захарова Е. В. 2014. Модель сорбционно-диффузионного взаимодействия трещинных растворов с малопроницаемой пористой матрицей. *Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии: материалы II Междунар. науч.-техн. конф., 10–14 ноября 2014 г.* Екатеринбург: УрФУ. С. 175-180.

Valuation of Cs⁺ diffusivities in pore solution of gneiss and dolerite by out-diffusion method

K.V. Martynov¹, E.V. Zakharova¹, G.M. Akhmedjanova², A.R. Kotelnikov²

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow

²Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. The samples of gneiss and dolerite having density $\rho = 2.715$ and 3.016 g/cm³ respectively, made in the form of disks with a diameter of 6.3 cm and 0.7 cm thick, were forcibly impregnated with 0.01 mol/l CsCl solution. After that Cs was leached from pore solution of samples in the distilled water within 140 days at the room temperature. According to various sites of leaching curves reflecting the prevailing processes in different stages of experiment, effective (D_e) and apparent (D_a) diffusion coefficients of Cs⁺ were calculated: $4.19 \cdot 10^{-8}$ and $1.57 \cdot 10^{-10}$ cm²/sec for gneiss and $1.05 \cdot 10^{-7}$ and $1.54 \cdot 10^{-10}$ cm²/sec for dolerite. Effective coefficients of Cs⁺ diffusion in pore solution of rocks correspond in proportion to open porosity (ε) of gneiss (0.0027) and dolerite (0.0071). Coefficients of sorption capacity ($\alpha = D_e/D_a$): 268 and 680, and mass distribution coefficients ($K_d = \alpha/\rho$): 97.5 and 226 cm³/g for gneiss and dolerite respectively, reflect higher sorption efficiency of dolerite in comparison with gneiss.

Keywords: migration of radionuclides, pore diffusion, sorption and diffusive interaction, barrier properties of rocks.

Сведения об авторах

Мартынов Константин Валентинович; канд. геол.-мин. наук; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4; 8(495) 335 20 30; mark0s@mail.ru

Захарова Елена Васильевна; канд. хим. наук; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4; 8(495) 333 70 56; zakharova@ipc.rssi.ru

Ахмеджанова Галина Мамаджановна; Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432 г. Черногоровка, Ул. Ак. Осипьяна, д.4; 8(496) 522 58 57; akhm@iem.ac.ru

Котельников Алексей Рэдович; док. геол.-мин. наук; Институт экспериментальной минералогии РАН; 142432 г. Черногоровка, Ул. Ак. Осипьяна, д.4; 8(496) 522 58 57; kotelnik@iem.ac.ru