

О.В. Пушкаръов, В.М. Приймаченко

Інститут геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України

ВЗАЄМОДІЯ ТРИТІЄВОЇ ВОДИ З ГЛИНИСТИМИ МІНЕРАЛАМИ

В процесі міграції тритієвої води крізь осадову товщу саме глинисті мінерали забезпечують найбільш ефективне зменшення концентрації тритію в геоінфільтраційному потоці за рахунок ізотопно-водневого обміну між водною та мінеральною фазами. Інтенсивність та швидкість цього процесу визначаються досяжністю реакційних поверхонь мінеральних частинок для молекул НТО, яка в свою чергу залежить від структурних та структурно-хімічних властивостей глинистих мінералів. На процес міжфазового перерозподілу тритію також впливають швидкість обміну на границі розділу фаз, швидкість дифузії тритію в різних частинах водно-мінеральної системи: в порах, в адсорбованому шарі, в міжшаровій чи цеолітній воді та в кристалічній структурі глинистих мінералів.

Вступ

Тритієва вода, що фільтрується крізь осадову товщу, може формувати адсорбційні плівки навколо мінеральних частинок, заповнювати міжзернові пори, а також взаємодіяти з породоутворюючими мінералами. Структурні та фізико-хімічні особливості кварцу та польового шпату, що найбільш поширені серед кластогенних порід, обумовлюють можливість утворення лише адсорбційних плівок на поверхні зерен без входження молекул НТО в їх структуру. Цей тип води є найменш міцно зв'язаним з мінеральною фазою і досить вільно мігрує крізь осадові відклади. Іншою, більш складною є взаємодія молекул НТО з глинистими мінералами.

В глинистих мінералах тритій може накопичуватися в різних формах і структурних позиціях [1, 2]. Значна його частина легко адсорбується у вигляді молекул води на поверхні частинок або ж заповнює міжзернові пори і так же легко видаляється з інфільтраційним потоком. Дещо менша частина тритію накопичується в міжшаровому просторі і також не є міцно зв'язаною формою. Міграція іонів H^+ ($^3H^+$) із зовнішнього розчину в поверхнево зв'язану, міжшарову чи цеолітну воду, а також безпосередньо в цих шарах відбувається подібно до міграції протону у вільній воді, хоча і з дещо меншою швидкістю [3].

Ізотопно-водневий обмін в структурі глинистих мінералів

Раніше нами було показано, що ізотопи водню (дейтерій, тритій) можуть заміщати протони в структурних ОН-групах деяких філосилікатів при нормальних термодинамічних умовах [4–7]. З'ясування закономірностей входження тритію в структуру глинистих мінералів має велике значення для вирішення проблеми виходу цього радіонукліду в навколишнє середовище, оскільки саме ізотопно-водневий обмін в позиціях структурних ОН-груп забезпечує найбільш міцну фіксацію тритію.

Аналіз потенційних властивостей шарових силікатів до накопичення та утримання тритію показав, що головну роль в цьому процесі відіграють структурні та структурно-хімічні особливості мінералів [8]. При цьому інтенсивність та швидкість ізотопного обміну в системі «мінерал — вода» визначаються досяжністю реакційних поверхонь мінеральних частинок для молекул НТО, яка, в свою чергу залежить від швидкості обміну на границі розділу цих фаз та швидкості дифузії тритію в різних частинах системи: порах, адсорбованому шарі, міжшаровій чи цеолітній воді.

Дифузія іону H^+ у воді та різних кристалічних структурах в нормальних термодинамічних умовах є термічно активованим процесом [12–14]. Теплові коливання іонів призводять до суттєвого зниження потенційного бар'єру і таким чином створюють умови для стрибкоподібного (або тунельного) переміщення протону з одного місцезнаходження на інше.

В шарових структурах, що вміщують гідроксил при кімнатній температурі, найбільш можливими є два механізми трансферу протонів [15]: переміщення надлишкових рухомих протонів в зоні протонної провідності, що лежить вище потенційних бар'єрів, та зсув

стану O^{2-} по кристалу, коли іон O^{2-} , що знаходиться в решітці на місці гідроксилу, відбирає протон у найближчої ОН-групи. Аналогічним чином може відбуватися процес дифузії інших ізотопів водню (дейтерію чи тритію) в шарових силікатах, які вміщують у своїх структурах гідроксил [16].

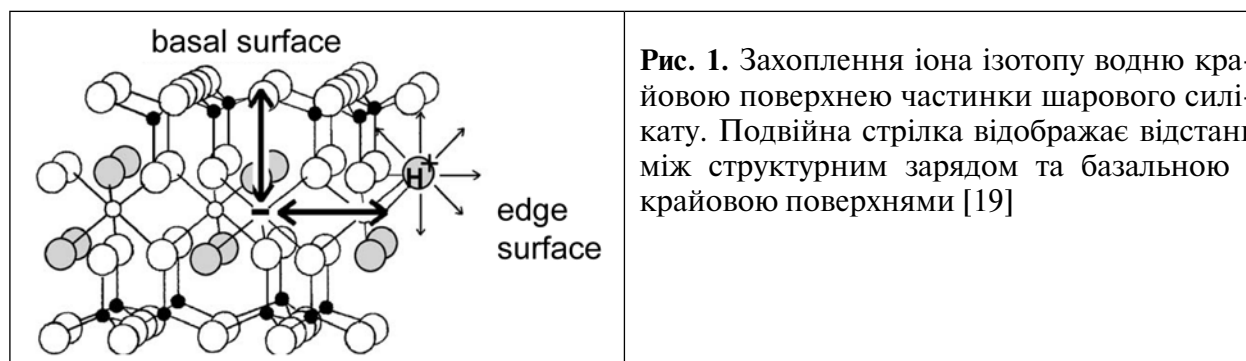
Вплив структурних особливостей шарових силікатів на ізотопно-водневий обмін в системі «НТО — мінерал»

Згідно прийнятій індексації [17], глинисті мінерали, а в більш широкому сенсі шарові силікати (філосилікати) за структурним типом поділяються на два головні типи — 1:1 та 2:1. В основі структури шарових силікатів лежать два головних структурних мотиви — тетраедрична кремній-киснева та октаедрична Al^{3+} - чи Mg^{2+} -киснево-гідроксильна сітки [18]. Тетраедри в кремній-кисневій сітці зчеплені вершинами своїх основ у гексагональні кільця. В октаедричній сітці октаедри з'єднані своїми ребрами таким чином, що їх центри також утворюють гексагональну структуру. Шарові силікати типу 1:1 мають одну двомірну сітку з гексагональних кілець кремній-кисневих тетраедрів, з'єднаної з однією двомірною сіткою Me^{3+} - чи Me^{2+} -октаедрів, де Me^{3+} - та Me^{2+} - іони трьох- та двоховалентних металів (головним чином Al^{3+} чи Mg^{2+}). В шарових силікатах типу 2:1 октаедрична сітка знаходиться між двома сітками кремній-кисневих тетраедрів.

Значний вплив на ізотопно-водневий обмін між водою та філосилікатами мають властивості поверхонь мінеральних частинок у водному середовищі [19]. Процес протонізації — депротонізації залежить від внутрішньої спорідненості поверхневих груп структури до протону та далекосяжних електростатичних сил. Силоксанові тетраедричні (Si_2O_5) та октаедричні гіббситові чи бруситові групи, що розміщені на базальних поверхнях мінеральних типів 1:1 та 2:1, мають слабку протонну спорідненість. Більш адекватні обмінні ізотопно-водневі реакції забезпечуються більшою протонною спорідненістю крайових поверхонь мінеральних частинок в нормальних рН умовах.

Зазвичай, базальні площини філосилікатів є нейтральними, але внаслідок ізоморфних заміщень на них можуть виникати негативні структурні заряди. Ці структурні заряди не заселяють базальні поверхні, але створюють електричні поля, які у всіх напрямках впливають на поверхневий обмінний потенціал [20] і відповідають за зростання катіонної адсорбційної здатності базальних поверхонь. Окрім того, цей потенціал разом з електричним потенціалом, що генерується протонним обміном, суттєво впливає на реактивність крайових поверхонь мінеральних частинок.

Далекосяжні електростатичні сили проявляються в захваті протон-іона (H^+) крайовою поверхнею глинистої частинки завдяки наявності від'ємного заряду, що виникає при ізоморфному заміщенні всередині октаедричного шару (рис. 1). Після того, як ця позиція в октаедричному шарі заповнюється протоном, заряд і потенціал змінюються, що веде до заповнення протоном наступної позиції. Тобто відбувається електростатична взаємодія між структурними позиціями, коли ефективна протонна спорідненість створює заряд, обумовлений заповненням іншої позиції протоном з ближнього оточення [21].



Електростатична взаємодія має місце не тільки між позиціями на поверхнях, але також між внутрішнім структурним зарядом і поверхневими позиціями. Як відмічає N. Given

[22], кожна позиція, що заміщається в діоктаедричному смектиті, може відстояти від наступної на 7–9 Å. Тому в такому смектиті структурні заряди будуть регулярно віддалені від крайової поверхні в середньому на 4 Å. Ця відстань відповідає відстані між позицією структурного заряду та зовнішньою поверхнею сітки тетраедрів. Електричний потенціал, що генерується цим структурним зарядом на незарядженій крайовій поверхні частинки, буде негативним і за величиною рівним тому, який генерується на базальній поверхні. З іншого боку, якщо структурний заряд явно відображається на реактивності незарядженої базальної поверхні, він повинен також впливати на реактивність груп, що розташовані на крайовій поверхні.

Таким чином, протонні адсорбційно-десорбційні властивості поверхонь філосилікатів залежать від спорідненості до протону поверхневих груп та від далекосяжних електростатичних сил. При цьому на розривних крайових поверхнях частинок реакції протонізації-депротонізації можуть відбуватися в слабко кислих, нейтральних чи слабко лужних умовах водного середовища. Різниця в реактивності базальних і крайових груп вказує на відсутність зарядів на базальних поверхнях, в той час, як крайові поверхні можуть бути заряджені позитивно, негативно або бути нейтральними в залежності від рН розчину.

Шарові силікати структурного типу 1:1

Структурні шари мінералів типу 1:1 (типовий представник цього типу - мінерал каоолініт $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ [23, 24]) складається з двох сіток: тетраедричної кремній-кисневої та октаедричної алюмо-кисневої, в якій значна частина атомів кисню заміщена гідроксильними групами (OH^-) таким чином, що найближче оточення іонів алюмінію складається з чотирьох OH^- -груп та двох іонів кисню, які є спільними для обох сіток кожного шару (рис. 2). Більша частина OH^- -груп є внутрішньо площинними. Вони утворюють шар, що виходить у міжшаровий простір. Решта локалізована всередині елементарного шару. Іон кисню гідроксильної групи в структурі каоолініту знаходиться в стані sp^3 -гібридизації: дві гібридні орбіталі утворюють зв'язки з іонами алюмінію, на третій локалізується протон, а четверта орбіталь є вакантною. Диполь $O-H$ спрямований перпендикулярно площині шару, а вакантна орбіталь — вздовж неї.

Базальні поверхні решітки загалом електрично нейтральні — заряд шару майже дорівнює нулю внаслідок відсутності ізоморфних заміщень [18]. Суміжні шари в такому мінералі розміщуються один відносно другого таким чином, що гідроксильні групи октаедричної сітки одного шару дотикаються до кисневих атомів тетраедричної сітки суміжного шару і між ними виникають водневі зв'язки типу $O-H$, які заважають розбухання пакету кристалічної решітки. Внаслідок цього, молекули води та обмінні катіони не можуть проникати в міжпакетний простір, тому каоолініт має невелику ємність обміну ($3 \cdot 10^{-3} - 15 \cdot 10^{-3}$ моль/100 г).

Разом з тим, незважаючи на відсутність в структурі цього мінералу молекул води, як транспортних агентів важкого ізотопу до місць розташування OH^- -груп, важкий ізотоп водню тим не менше накопичується в мінеральній матриці [8, 16]. В умовах достатньо повної зволоженості мінералу НТО за короткий час заповнює поровий простір між мінеральними частинками та формує початковий адсорбційний шар. Надалі включаються механізми ізотопного обміну за рахунок взаємодії поверхнево адсорбованих молекул НТО з внутрішніми OH^- -групами в приповерхневих сітках Al -гідроксильних октаедрів у кристалітах каоолініту.

Ізотопно-водневий обмін в каоолініті може відбуватися двома шляхами, які забезпечуються двома типами рухомих протонів [15]. Один тип — це надлишкові протони («швидкі» протони), які знаходяться в зоні протонної провідності. Можливість такого процесу визначається наявністю в структурі каоолініту суцільних сіток гідроксилів. У подібних структурах можуть виникати надлишкові протони, здатні швидко мігрувати від однієї OH^- -групи до іншої. Час життя протонів в структурній OH^- -групі мінералу не перевищує 10^{-12} сек [15], що зрівнянню з часом їх життя у рідкій фазі води. Тобто цей протон на вільній орбіталі утворює молекулу води з часом життя 10^{-12} сек і, відповідно, за 1 сек може обмінятися з 10^{12} OH^- -груп. Кількість таких протонів у каоолініті може досягати порядку $10^{13} \cdot \text{моль}^{-1}$.

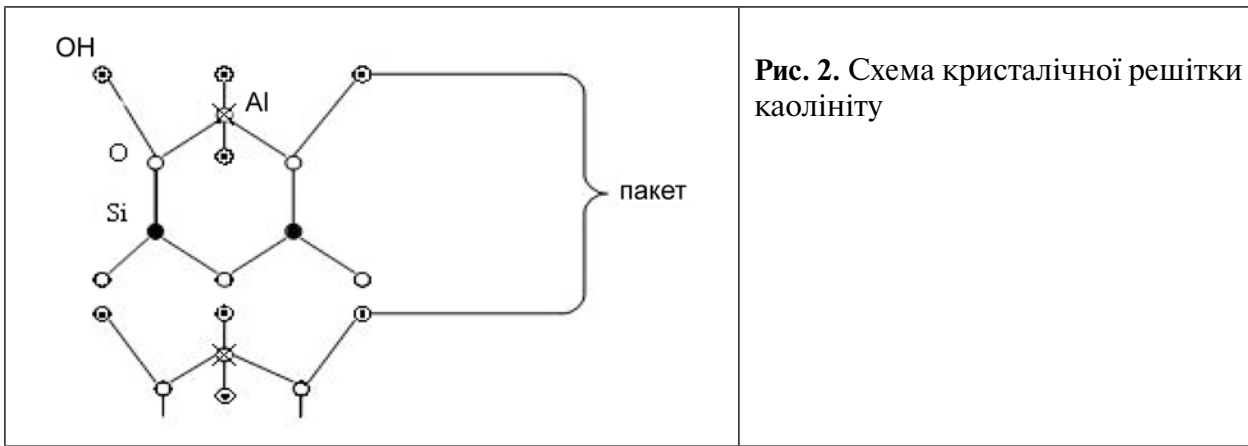


Рис. 2. Схема кристалічної решітки каолініту

Інший тип протонів — це дефектні, або «повільні» протони. Вони виникають в структурі внаслідок руйнування OH-груп, коли замість OH-груп тимчасово з'являється O^{2-} . Швидкість міграції дефектних протонів в структурній решітці каолініту в 10^6-10^7 раз менша, ніж надлишкових. Загалом в каолініті в ізотопно-обмінному процесі можуть приймати участь як надлишкові, так і дефектні протони.

Слід також додати, що в мінералах типу каолініту суцільні сітки OH-груп локалізовані в структурних пакетах таким чином, що на розривних гранях кристалітів саме вони примикають до водної фази, утворюючи своєрідні адсорбційні центри. Тому тут виникають сприятливі умови для протонів, що вільно мігрують в процесі «вібрацій» у кристалічній матриці, обмінюватися з важкими ізотопами молекул води. Порушення ізотопної (концентраційної) рівноваги, які виникають при цьому, сприяють дифузії іонів тритію з дисоційованих молекул НТО (T_2O) вздовж сіток структурних OH-груп, де за рахунок ізотопного обміну утворюються OT-групи [8], що призводить до поглинання та накопичення важких ізотопів водню в структурі каолініту.

Шарові силікати структурного типу 2:1

В макромолекулярних пакетах мінералів типу 2:1, до яких відноситься група смекти-тів і, відповідно, мінерал монтморилоніт, між двома гексагональними сітками алюміній-кремній-кисневих тетраедрів розташована одна октаедрична алюміній-киснево-гідроксильна сітка (рис. 3). В такому центральному шарі з кожних трьох октаедрів лише два заселені трьохвалентними катіонами (Al^{3+} , Fe^{3+}), які впорядковано чергуються з вакантними октаедрами. Верхні та нижні поверхні елементарних пакетів монтморилоніту вкриті атомами кисню, тому зв'язок між пакетами слабкий, де діють лише Ван-дер-Ваальсові міжмолекулярні сили.

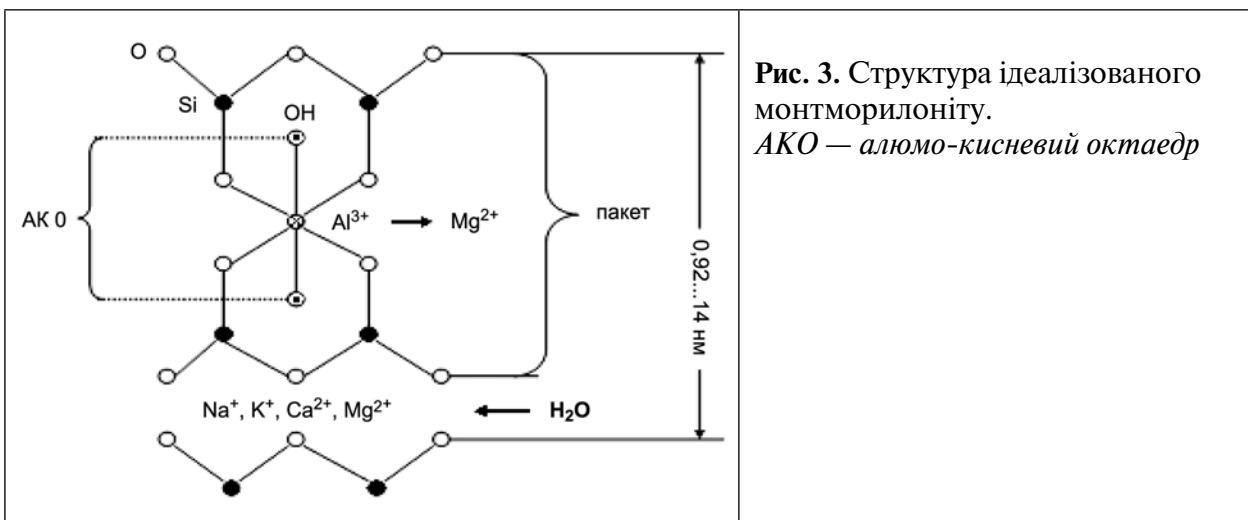


Рис. 3. Структура ідеалізованого монтморилоніту.

АКО — алюмо-кисневий октаедр

Між пакетами знаходяться молекули води та обмінні катіони, які власне і визначають особливості мінералів групи монтморилоніту [24]. Вода в монтморилонітах легко адсорбується між пакетами у вигляді цілого числа заповнених шарів молекул з одночасною зміною параметрів решітки по осі «с» від 9,6 до 12,5–28 Å [25, 26] та легко видаляється з поміж пакетів. Кількість таких шарів і, відповідно, параметри решітки в деякій мірі визначаються природою міжшарового обмінного катіонного комплексу. При заповненні міжшарового простору молекули води долають певний потенційний бар'єр, висота якого залежить від кількості молекул води, що там вже знаходяться [26].

Важливою особливістю кристалічної решітки монтморилоніту є заміщення 1/6 частини атомів алюмінію в октаедричній сітці на атоми магнію, а також частини атомів кремнію на атоми алюмінію в тетраедричній сітці. Внаслідок цього в решітці виникає надлишковий від'ємний заряд, компенсація якого забезпечується протонним обміном [19] чи адсорбуванням з міжшарового простору мінералу обмінних катіонів (частіше це Ca^{2+} або Na^+ , рідше K^+ або Mg^{2+}). Присутність таких катіонів у міжшаровому просторі не повністю компенсує надлишковий від'ємний заряд кристалічної решітки, оскільки від'ємний потенціал октаедричної сітки в значній мірі екранується зовнішніми тетраедричними сітками. Таким чином, плоскі грані, тобто базальні поверхні частинок монтморилоніту, зберігають від'ємний заряд, чим забезпечується обмінний потенціал частинок мінералу.

Накопичення тритію в структурі монтморилоніту відповідає двохступеневій моделі механізму обміну важких ізотопів водню, що знаходяться у вільно мігруючій тритієвій воді з протонами мінеральної матриці. Можливість запропонованої моделі процесу була підтверджена при експериментальних дослідженнях системи «монтморилоніт-дейтерієва вода» [27].

До початку взаємодії монтморилоніту з НТО, тобто у відсутності водних молекул у міжшаровому просторі, обмінні іони (Na, K, Ca, Li та інш.) переміщуються в напрямку гідроксилів та запечатають гексагональні кільця [8]. На початковій стадії процесу за рахунок дифузії молекул води в міжшаровий простір монтморилоніту із зовнішньої, по відношенню до частинок мінералу, порової води на міжфазовій границі формується подвійний дифузійний шар [28]. Вхідження молекул НТО у міжшаровий простір монтморилоніту прискорюється в разі розбухання сухої мінеральної маси при її контакті з тритієвою водою, коли відбувається суттєве збільшення відстані між структурними пакетами (рис. 4). Процеси дифузії та всмоктування при розбуханні монтморилоніту створюють умови для формування прошарків з міжпакетних молекул НТО та їх взаємодії з протонами мінеральної структури, що призводить до регідратації іонів та їх вилучення із гексагональних кілець і, як наслідок, до їх повернення в міжшаровий простір. В результаті у тритона ($^3\text{H}^+$) молекули НТО збільшується можливість взаємодії з протоном структурної ОН-групи, яка зв'язана з іоном кисню решітки.

На другій стадії за рахунок протон-тритонного обміну відбувається перехід тритію з дисоційованих молекул води, розташованих в міжпакетних прошарках, в структурні позиції ОН-груп мінералу. Можливість такого процесу впливає з уявлень теорії атомних та молекулярних орбіталей [29] та теорії гібридизації електронних орбіталей [30]. Згідно цим уявленням, орбіталь відображає стаціонарний стан електрону в атомі, виходячи із законів квантової механіки, а їх сукупність з однаковим значенням головного квантового числа складає одну електронну оболонку.

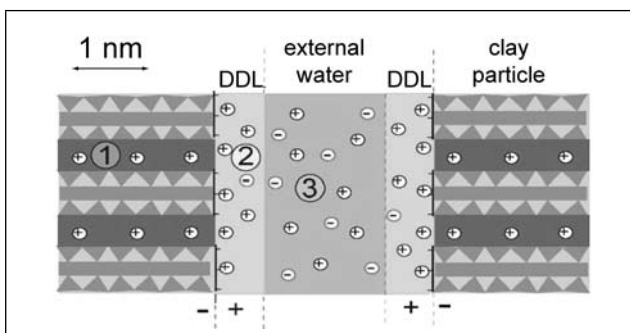


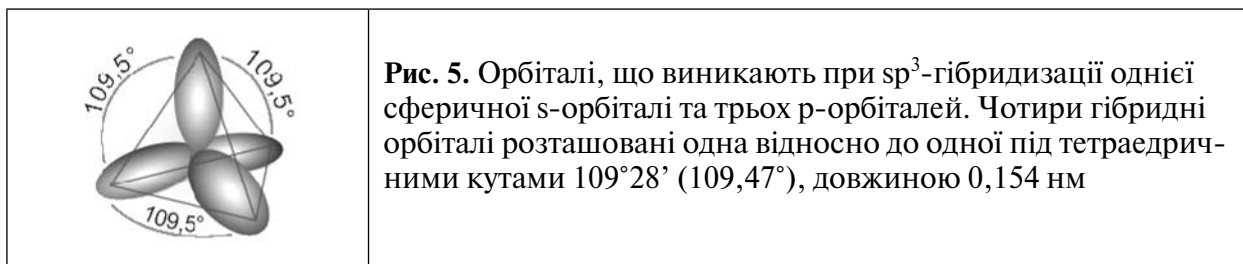
Рис. 4. Типи води в монтморилоніті.
 1 — міжшарова вода з обмінними катіонами;
 2 — подвійний дифузійний шар (DDL);
 3 — розподіл зарядів у зовнішній поровій воді [28]

В з'єднаннях з ковалентним типом зв'язку між атомами досить поширеним є явище гібридизації орбіталей, коли відбувається змішування різних, але близьких по енергії орбіталей даного атому з виникненням того ж числа нових орбіталей, однакових по енергії та формі. Форма та симетрія орбіталей задаються орбітальними квантовими числами — від 0 і більше, яким відповідають букви s, p, d ... і далі. Орбіталь, що відповідає першому квантовому числу (s-орбіталь), є сферичною та симетричною (наприклад, у атома водня), p-, d- ... -орбіталі мають більш складну форму, яка визначається кутовими частинами хвильової функції — кутовими функціями.

В теорії молекулярних орбіталей (МО) молекула розглядається, як одне ціле, де електрони розподіляються по багатоцентрових орбіталях, тобто молекули мають спільні орбіталі для двох і більше атомних ядер. Характер розподілу електронів по МО визначає порядок (кратність) зв'язку, її енергію, між'ядерну відстань (довжина зв'язку) та інш.

В діоктаедричних структурах, які є характерними для монтморилоніту з Al-гідроксильними октаедрами, атоми кисню знаходяться в стані sp^3 -гібридизації, тобто в ньому змішані одна сферична s-орбіталь з трьома p-орбіталями (рис. 5).

За наведеної моделі sp^3 -гібридизації іонів кисню кристалічної решітки шарових силікатів вірогідним є наступний механізм обміну ізотопів водню води з протонами гідроксилу в структурі монтморилоніту. З чотирьох орбіталей іонів кисню кремній-кисневих тетраедрів решітки дві приймають участь в зв'язках з двома іонами кремнію, а дві інші спрямовані в сторону міжшарового простору, де приймають участь в слабкому водневому зв'язку з молекулами води. В структурних ОН-групах дві з чотирьох орбіталей утворюють зв'язок з двома іонами Al, що знаходяться в октаедричній координації.



Наявність вільних орбіталей в іонах кисню решітки і гідроксилах створює можливість обміну ізотопів водню між дисоційованими молекулами НТО, що знаходяться в міжпакетних прошарках монтморилоніту і протонами структурних ОН-груп. Обмінний процес прискорюється під впливом на систему гамма-випромінювання [27].

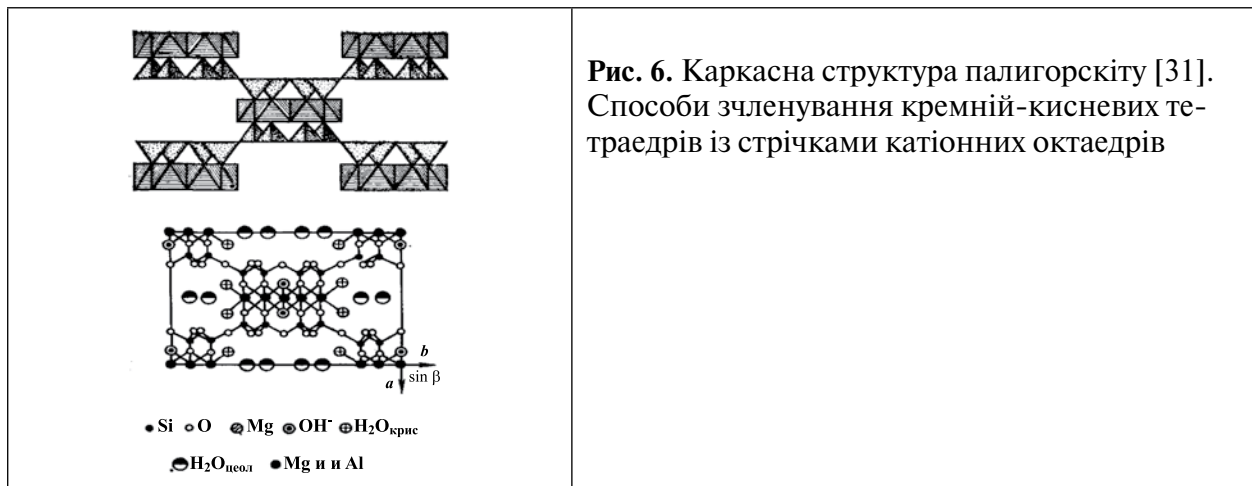
Силікати із стрічково-канальною структурою

Потенційними поглиначами тритію також є глинисті мінерали із стрічково-канальною структурою з групи палигорскіту. В основі їх структури лежать спарені кремній-кисневі ланцюжки піроксенового типу [18]. Кремній-кисневі тетраедри з'єднуються в стрічки катіонами Mg^{2+} , Al^{3+} , які доповнюються до октаедричної координації зв'язаними з ними гідроксильними групами (рис. 6.). Товщина таких стрічок в палигорскіті складає 0,92–0,94 нм, а ширина — біля 1,2 нм. Зовнішніми вершинами бокових октаедрів цих стрічок є молекули координаційно зв'язаної води. Стрічки з'єднуються між собою вздовж осі «с» спільними атомами кисню таким чином, що утворюють так звану квінаксну («шахову») структуру [31].

Триповерхові стрічки в палигорскіті чергуються з цеолітними каналами. В каналах знаходяться молекули води двох типів: зв'язані з координаційно ненасиченими іонами на бокових стінках каналів (координаційно зв'язана вода) та молекули води, що заповнюють цеолітні порожнини і не зв'язані з визначеними кристалографічними місцями (так звана цеолітна вода [18]). Згідно даним, отриманим Б.Б. Звягіним [32], вважається, що для палигорскітів характерна впорядкована змішанорядна структура стрічково-шарового типу.

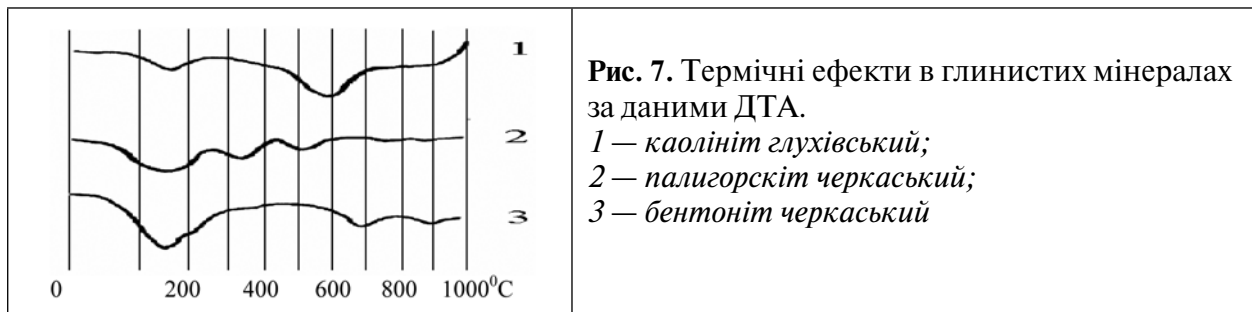
В разі взаємодії палигорскіту з тритієвою водою молекули НТО досить швидко проникають крізь канали мінеральної структури, де відбувається їх обмін з молекулами

цеолітної та координаційно зв'язаної H_2O . Тому вірогідно швидкість дифузії НТО вздовж каналів усередину мінералу може бути близькою до швидкості дифузії у вільній воді [6].



В подальшому обмін $(TO)^-_p$ цеолітної та координаційно зв'язаної води з $(HO)^-_{стр}$ кристалічної структури палигорскіту уявляється аналогічним такому ж ізотопно-водневому обмінному процесу, що відбувається в монтморилоніті.

Таким чином, накопичення тритію в глинистих мінералах при їх довготривалому контакті з тритієвою водою є багатостадійним процесом. Спочатку мінеральна субстанція насичується водою. При цьому формується так звана механічно зв'язана вода — та, що заповнює пори та капіляри в мінеральній масі. Це енергетично слабо зв'язана вода, яка значною мірою подібна зовнішній воді, що взаємодіє з твердою фазою і здатна видалятися з глинистих мінералів за даними диференційного термічного аналізу (ДТА) при температурі до $105-110^\circ C$ (рис. 7).



На наступній стадії внаслідок адсорбції молекул НТО на поверхнях кристалітів глинистих мінералів формується зовнішній адсорбційний шар. Після встановлення адсорбційно-десорбційної рівноваги молекули НТО (H_2O) в процесі дифузії переходять з розчину в міжшаровий або каналний простір (в залежності від різновиду мінералу), внаслідок чого формується більш енергетично зв'язана з мінералом фізико-хімічна вода. За даними ДТА вода, адсорбована на поверхні кристалітів, випаровується з каолініту, палигорскіту та монтморилоніту при температурах $110-120^\circ C$. Більша частина міжшарової води видаляється з монтморилоніту в інтервалі температур $120-250^\circ C$, але деяка її частина утримується ще до $300^\circ C$. Цеолітна вода з палигорскіту може бути випарувана в інтервалі $110-150^\circ C$, а далі до температури $220^\circ C$ з нього видаляється кристалізаційна, тобто координаційно зв'язана, вода.

Далі включаються хімічні механізми ізотопного обміну між іонами дисоційованих молекул НТО та гідроксильними групами мінеральної матриці, коли виникають найбільш міцні енергетичні зв'язки. Такий обмін відбувається крізь зовнішню поверхню кристалітів каолініту, крізь поверхню всіх елементарних шарів монтморилоніту, в тому числі і тих,

що виходять у міжшаровий простір та через зовнішні поверхні частинок і поверхні цеолітних каналів у палигорскіті. Процес дегідроксилації (руйнування зв'язків структурних ОН-груп) протікає в глинистих мінералах з різною структурою в дещо різних температурних інтервалах (рис. 7). Дегідроксилація раніш за все починається в палигорскіті при температурі 350°С і далі продовжується в двоступеневому режимі до температури 600°С. В каолініті ОН-групи видаляються зі структури в інтервалі температур 500–700°С, а в монтморилоніті швидка втрата ОН-груп починається при 500°С і повністю закінчується при 750–800°С.

Висновки

Накопичення та утримання тритію в глинистих мінералах значною мірою залежить від їх структурних та структурно-хімічних особливостей. При цьому інтенсивність та швидкість ізотопного обміну в системі «мінерал – вода» визначаються досяжністю реакційних поверхонь мінеральних частинок для молекул НТО, яка, в свою чергу, залежить від швидкості обміну на границі розділу цих фаз та швидкості дифузії тритію в різних частинах системи.

Значний вплив на ізотопно-водневий обмін між водою та філосилікатами мають властивості поверхонь мінеральних частинок у водному середовищі. Процес протонізації-депротонізації залежить від внутрішньої спорідненості поверхневих структурних ОН-груп до протону та далекосяжних електростатичних сил. Базальні поверхні мінеральних типів 1:1 та 2:1, мають слабку протонну спорідненість. Більш інтенсивні обмінні ізотопно-водневі реакції забезпечуються більшою протонною спорідненістю крайових поверхонь мінеральних частинок в нормальних рН умовах.

Ізотопно-водневий обмін в каолініті може відбуватися двома шляхами, які забезпечуються двома типами рухомих протонів. Один тип — це надлишкові протони («швидкі» протони), які знаходяться в зоні протонної провідності. Інший тип протонів — це дефектні, або «повільні» протони. Вони виникають в структурі внаслідок руйнування ОН-груп, коли замість ОН-груп тимчасово з'являється O^{2-} . Оскільки в каолініті суцільні сітки ОН-груп локалізовані в структурних пакетах таким чином, що на розривних гранях кристалітів саме вони примикають до водної фази, утворюючи своєрідні адсорбційні центри, тут виникають сприятливі умови для протонів, що вільно мігрують в процесі «вібрацій» у кристалічній матриці, обмінюватися з важкими ізотопами молекул води.

Накопичення тритію в структурі монтморилоніту відповідає двохступеневій моделі механізму обміну важких ізотопів водню, що знаходяться у вільно мігруючій тритієвій воді з протонами мінеральної матриці. На початковій стадії процеси дифузії та всмоктування при розбуханні монтморилоніту створюють умови для формування прошарків з міжпакетних молекул НТО та їх взаємодії з протонами мінеральної структури, що призводить до формування подвійного дифузійного шару, регідратації іонів та їх вилученню із гексагональних кілець і, як наслідок, до їх повернення в міжшаровий простір. В результаті у тритона молекули НТО збільшується можливість взаємодії з протоном структурної ОН-групи, яка зв'язана з іоном кисню решітки. На другій стадії за рахунок протон-тритонного обміну відбувається перехід тритію з дисоційованих молекул води, розташованих в міжпакетних прошарках, в структурні позиції ОН-груп мінералу.

В мінералах із стрічково-канальною структурою з групи палигорскіту при їх взаємодії з тритієвою водою молекули НТО досить швидко проникають крізь канали мінеральної структури, де відбувається їх обмін з молекулами цеолітної води, що заповнює каналні порожнини та з координаційно зв'язаною H_2O . Ізотопно-водневий обмін між дисоційованими молекулами НТО та матрицею мінералу відбувається внаслідок заміщення структурних ОН-груп іонами ТО-цеолітної та координаційно зв'язаної тритієвої води.

1. R.A. Pushkareva, P.F. Hach-Ali, L.A. Galindo, A.V. Pushkarev, A.S. Lytovchenko Fractionation of the hydrogen isotopes in clay // 9th Conference of the European Clay Groups Association EUROCLAY-1999, September 5–9, 1999, Krakow, Poland p. 124.
2. Пушкарев А.В., Пушкарева Р.А., Литовченко А.С., Колтунов Б.Г. Буферные свойства геологической среды в местах размещения хранилищ тритийсодержащих радиоактивных отходов //Збірник наукових праць Державного наукового центру радіогеохімії навколишнього середовища // Сер.Техногенно-екологічна безпека навколишнього середовища. — К., 2000. — Вип. 1. — С.117–127.
3. Kalinichenko, E.A., Pushkarova, R.A., Fenoll Hach Ali, P. & López-Galindo, A. Tritium accumulation in the structure of some clay minerals // Clay Minerals. — 2002. — 37. — P. 497–508.
4. R.A. Pushkareva, P.F. Hach-Ali, L.A. Galindo, A.V. Pushkarev, A.S. Lytovchenko Fractionation of the hydrogen isotopes in clay // 9th Conference of the European Clay Groups Association EUROCLAY-1999, September 5–9, 1999, Krakow, Poland p. 124.
5. A.V. Pushkarev, A.S. Lytovchenko, R.A. Pushkareva, P.F. Hach-Ali Clay rocks as geological barrier for tritium contamination in storages of a radioactive waste // Proceedings of ICAM, (13-21 July, 2000). — Goetingen, Germany, 2000. — P. 633–636.
6. О.В. Пушкарьов, А.С. Литовченко, Р.О. Пушкарьова, Е.О. Яковлев Динаміка накопичення тритію в мінеральному середовищі //Мінеральні ресурси України, 2003, № 3, С 42–45.
7. A. Lopez-Galindo, P. Fenoll Hach-Ali, A.V. Pushkarev, A.S. Lytovchenko, J.H. Baker, R.A. Pushkarova Tritium redistribution between water and clay minerals //Applied Clay Science, — 2008, v.39, p. 151–159.
8. A.S. Lytovchenko, A.V. Pushkarev, V.P. Samodurov, J.H. Baker, P. Fenoll Hach-Ali, A. Lopez-Galindo, Assessment of the potential ability of phyllosilicates to accumulate and retain tritium in structural OH-groups. // Mineralogical Journal. — 2005. N 2. — P. 59–65.
9. Choi J.W. et al. (1996) Effect of exchangeable cation on radionuclide diffusion in compacted bentonite. J. Korean Nucl. Soc. 3, 274–279.
10. Пушкарева Р.О. Тритий в структуре минералов лессовидных пород. //Мін.ж. — 1998. — т.20, №3 — С. 67–69.
11. Solver J.M. (1999) Coupled transport phenomena in the opalinus clay: implications for radionuclide transport. PSI Ber. 7, 1–62.
12. Goldansky V.I., Trahtenberg L.I., Flerov V.N. Tunneling phenomena in Chemical Physics. N.-Y.: Gordon and Breach Science Publishers, 1989. — 328 p.
13. Hammes-Shiffer S. Mixed quantum/classical dynamics of single proton, multiple proton, and proton-coupled electron transfer reaction in the condensed phase. //Advances in Classical Trajectory Methods. — 1998. — v. 3, p. 73–119.
14. Zakn D. & Brickmann J. (1999) Quantum-classical simulation of proton migration in water. Jsr. J. Chem. 39, N 3–4, 463–482.
15. Maiti G., Freund F. Dehydration-related proton conductivity in kaolinite // Clay minerals. — 1981. — 16, № 4. — P. 395–413.
16. Пушкарьова Р.О. Обмін ізотопів водню у глинистих мінералах. Автореферат дисертації. Київ. — 1999. — 19 p.
17. Bailey S.W. Summary and recommendation of the AIPEA Nomenclature committee. Clay Science. — 1979. — 5, № 4. — P. 209–220.
18. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка, 1988. — 248 с.
19. Marcelo J. Avena, Marcelo M. Mariscal, Carlos P. De Pauli. Proton binding at clay surfaces in water // Applied Clay Science, 2003, v.24, p. 3–9.
20. Bleam W.F. The nature of cation substitution sites in phyllosilicates. //Applied Clay Minerals. — 1990, 38, p. 527–536.
21. Borkovec M., Jönsson B., Koper G.J.M. Ionization process and proton binding in polyprotic systems: small molecules, proteins, interfaces, and polyelectrolytes. //Surface Colloid Sci., — 2001., 16, p. 99–339.
22. Güven N. Smectites. //Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy. Washington: Min. Soc. Am., — 1991. — vol. 19, — P. 497–559.
23. Gaines, R.V., Skinner H.C.W., Foord E.E., Mason B., Rosenzweig A. Dana's New Mineralogy: The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana, 8th Edition. John Wiley & Sons, Inc (ISBN: 0471-19310-0), — 1997, 1872 p.
24. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусманн Дж. Пороодообразующие минералы. — М.: Мир, 1966. т.3. — 317 с.
25. Лазаренко Е.К. Курс минералогии. — М.: „Высшая школа», 1971. — 608 с.
26. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. — Киев: Наукова Думка, 1975. — 352 с.
27. Пушкарева Р.А., Литовченко А.С., Пластинина М.А., Пушкарев А.В., Калиниченко Е.А. Исследование обмена изотопов водорода в глинистых минералах под воздействием гамма-облучения методом ИК-спектроскопии. // Радиохимия, 1999, т.41, № 6, стр. 558–562.
28. R. Pushkareva, E. Kalinichenko, A. Litovchenko, A. Pushkarev, V. Kadochnikov, M. Plastinina Irradiation effect on physic-chemical properties of clay minerals // Applied Clay Science. — 2002. — № 21. — P. 117–123.
29. Wersin P., Curti E., Apello C.A.J. Modelling bentonite — water interactions at high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects. //Applied Clay Science. — 2004. 26, — P. 249–257.
30. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983. 462 с.
31. Pauling L. The nature of the Chemical bond. - N.-Y.: Cornel University Press, 1960. 644 p.
32. Годовиков А.А. Минералогия. — М.: Недра, 1983. — 647 p.
33. Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. — М.: Наука, 1964. — 282 с.

Пушкарёв А.В., Приймаченко В.М. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НТО С ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ

В процессе миграции тритиевой воды через осадочную толщу именно глинистые минералы обеспечивают наиболее эффективное уменьшение концентрации трития в геоинфильтрационном потоке за счет изотопно-водородного обмена между водной и минеральной фазами. Интенсивность и скорость этого процесса определяются доступностью реакционных поверхностей минеральных частиц для молекул НТО, которая, в свою очередь, зависит от структурных и структурно-химических свойств глинистых минералов. На процесс межфазового перераспределения трития также влияют скорость обмена на границе раздела фаз, скорости диффузии трития в разных частях водно-минеральной системы: в порах, в адсорбционном слое, в межслоевой или цеолитной воде и в кристаллической структуре глинистых минералов.

Pushkarev A.V., Priymachenko V.M. INTERACTION BETWEEN HTO AND CLAY MINERALS

These are precisely clay minerals allow the most effective decreasing tritium concentration in the geoinfiltration flow at the expense of hydrogen-isotopes exchange between water and mineral phases during tritium water migration through sedimentary strata. The intensity and velocity of this process depend on the accessibility of reaction surfaces of mineral particles for HTO molecules which in its turn depends on the structural and chemical-structural properties of clay minerals. The exchange velocity on the phases boundary and tritium diffusiveness in the different parts of water-mineral system (interstitial species, interlayer or zeolitic water and crystal structure of clay minerals) also affect on the process of tritium redistribution between different phases.