

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.04.023>
УДК 549.08+544.638.2+544.582.2

О.В. Пушкарьов, д-р геол. наук, пров. наук. співроб.
ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34-а
E-mail: pushkarevigns@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-4382-8620>

О.В. Зубко, наук. співроб. ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34-а
E-mail: zubko2019alex@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-2521-8087>

І.М. Севрук, канд. геол. наук, старш. наук. співроб.
ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34-а
E-mail: Irina_mihalovna@ukr.net; ResearcherID AAC-6140-2020

В.Вік. Долін, мол. наук. співроб. ДУ "Інститут геохімії
навколишнього середовища НАН України"
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34-а
E-mail: dolinvitaliy@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-1962-9277>

МЕМБРАННІ ВЛАСТИВОСТІ МОНТМОРИЛОНІТУ, САПОНІТУ ТА КЛІНОПТИЛОЛІТУ ПІД ЧАС ЕЛЕКТРООСМОТИЧНОГО ФРАКЦІОНУВАННЯ ІЗОТОПІВ ГІДРОГЕНУ

На основі виконаних експериментальних досліджень оцінено можливість та ефективність застосування монтморилоніту, сапоніту та кліноптилоліту як розділювальних мембран за електроосмотичного фракціонування ізотопів водню у водному розчині електроліту. Для експериментів були використані: черкаський бентоніт із вмістом монтморилоніту 75 % (далі монтморилоніт), варварівський сапоніт та сокирницький кліноптилоліт. У результаті експериментів показано, що під впливом електричного поля відбувається електроосмотична фільтрація тритійованого електроліту крізь слабопроникні мінеральні мембрани. Залежно від структурних особливостей мінеральної речовини зафіксована різна протонна провідність мембран, яка обумовлює різну інтенсивність перерозподілу іонів дисоційованих молекул дистильованої тритійованої води (НТО) між анодною і катодною камерами. Найбільшу відмінність між питомою активністю тритію в аноліті і католіті отримано в системі, де мінеральну мембрану створено із сапоніту (відповідно 11,3 і 26,1 % від питомої активності тритію у вихідній НТО). Найменшою виявилася стійкість монтморилонітової мембрани. Її руйнування унаслідок взаємодії із розчином карбонату натрію призвело до просочування електроліту і, відповідно, до зменшення вилучення тритію з фільтрату (католіту). Застосування кліноптилоліту під час створення композиту з монтморилонітом підвищило стійкість мембрани до руйнування та додаткові можливості для фракціонування ізотопів водню в електроліті. Електроосмотична фільтрація електроліту супроводжувалась фракціонуванням ізотопів водню в мінеральних мембранах експериментальних систем. Найбільший ізотопний ефект отримано в монтморилонітовій та композитній монтморилоніт-цеолітовій мембранах, де у фракції, екстрагованій з міжшарового простору, коефіцієнт фракціонування α дорівнював 1,16 і 1,12 відповідно. В композитній мембрані, де кількість кліноптилоліту складала 67,5 %, ізотопно-водневе фракціонування спостерігалось також у поверхнево адсорбованій фракції ($\alpha = 1,05$) та у структурно зв'язаній формі ($\alpha = 1,1$). Використання сапоніту як електроосмотичної мембрани призводить до меншого ізотопного ефекту, ніж в монтморилонітовій мембранах.

Цитування: Пушкарьов О.В., Зубко О.В., Севрук І.М., Долін В.Вік. Мембранні властивості монтморилоніту, сапоніту та кліноптилоліту під час електроосмотичного фракціонування ізотопів гідрогену. *Мінерал. журн.* 2020. 42, № 4. С. 23—32. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.04.023>

ні і проявляється у поверхнево адсорбованій воді ($\alpha = 1,08$) та незначною мірою у міжшаровому просторі ($\alpha = 1,02$). Додавання до монтморилоніту кварцового піску зменшило ефективність фракціонування ізотопів водню, яке було зафіксовано лише у поверхнево адсорбованій фракції ($\alpha = 1,02$).

Ключові слова: монтморилоніт, сапоніт, кліноптилоліт, розділювальна мембрана, електроосмотичне фракціонування, ізотопи водню.

Вступ. Електрохімічне фракціонування є досить поширеним технологічним методом розділення ізотопів [5, 15]. При цьому важливе значення має тип мембрани, яка розділяє анодний і катодний простір електрохімічної комірки та заряд поверхні мембрани. Розмір пор мембран обумовлює їх іонну проникність і селективність.

Можливість використання шаруватих силікатів монтморилонітової групи та каркасних силікатів цеолітової групи як реагуючої речовини для вилучення тритію із водних розчинів підтверджена результатами наших досліджень в експериментальних динамічних та статичних системах [8–10, 12]. Було показано, що інтенсивність та швидкість ізотопного обміну в системі "мінерал — вода" визначаються досяжністю реакційних поверхонь мінеральних частинок для молекул дистильованої тритійованої води (НТО), яка насамперед залежить від швидкості обміну на межі розділу цих фаз і швидкості дифузії тритію в різних частинах системи: порах, адсорбованому шарі, міжшаровій чи цеолітній воді.

Дифузія іона H^+ у воді та різних кристалічних структурах у нормальних термодинамічних умовах є термічно активованим процесом [19, 20]. Теплові коливання іонів призводять до суттєвого зниження потенційного бар'єра і створюють умови для стрибкоподібного (або тунельного) переміщення протона з одного місця на інше. Досить ймовірно, що аналогічного ефекту можна досягти з використанням електроосмотичного процесу.

Метою виконаних досліджень було експериментальне визначення ефективності використання монтморилоніту, сапоніту та кліноптилоліту як розділювальних мембран за електроосмотичного фракціонування ізотопів водню у водному розчині електроліту на серії модельних систем.

Матеріали та методи. Для експериментального визначення мембранних властивостей монтморилоніту, сапоніту та цеоліту за електроосмотичного фракціонування ізотопів водню була використана електроосмотична комірка (рис. 1), що складалася із трьох циліндричних

сегментів. Об'єм бокових камер дорівнював 1000 см^3 . Об'єм центральної камери, яку використовували для розміщення мінеральної електроосмотичної мембрани, дорівнював 500 см^3 .

Центральна камера заповнювалася мономінеральною або композитною мінеральною субстанцією. Між центральною і боковими камерами поміщалися пористі сітчасті електроди з вуглетканини УТ-1 (Росія), притиснуті до мінеральної мембрани перфорованими полімерними (поліметилметакрилат) дисками діаметром 120 мм і товщиною 1 мм. До пористих електродів, відстань між якими складала 50 мм, приєднували титанові клеми за допомогою вуглекомпонітного різьбового кріплення (рис. 2).

Анодну камеру заповнювали електролітом в кількості 550 см^3 . Для створення лужного електроліту використовували тритійовану воду з питомою активністю $5950 \text{ Бк} \cdot \text{дм}^{-3}$, до якої додавали безводну сіль Na_2CO_3 . Загальна концентрація мінеральної солі в електроліті становила 0,25 %.

Для створення електроосмотичних мембран були використані: монтморилонітова (далі монтморилоніт) глина Черкаського родовища (Україна) з вмістом монтморилоніту 75 %, сапоніт Варварівського родовища (Україна) та кліноптилоліт Сокирницького родовища (Україна). Склад та співвідношення компонентів у електроосмотичних мембранах наведено в табл. 1.

Монтморилоніт і сапоніт належать до класу шаруватих силікатів зі структурним типом 2 : 1. В основі їх структури лежить тришаровий пакет, складений із двох шарів кремній-кисневих тетраєдрів, звернених вершинами один до одного. Вони з двох сторін покривають шар алюмо-гідроксильних октаєдрів, а їхні базальні поверхні, складені атомами кисню, спрямовані у міжпакетний простір [14]. Унаслідок цього зв'язок між пакетами слабкий, діють лише Ван-дер-Ваальсові міжмолекулярні сили.

У діоктаєдричному монтморилоніті в октаєдричному алюміній-киснево-гідроксильному шарі з кожних трьох октаєдрів лише два заселені тривалентними катіонами (Al^{3+} , Fe^{3+}), які впорядковано чергуються з вакантними октаєдрами [14]. Між структурними пакетами зна-

ходяться молекули води та обмінні катіони. Вода в монтморилоніті легко адсорбується між пакетами у вигляді цілого числа заповнених шарів молекул з одночасною зміною параметрів ґратки по осі *c* від 9,6 до 12,5–28 Å [13] та легко видаляється з-поміж пакетів. Кількість таких шарів *i*, відповідно, параметри ґратки певною мірою визначені природою міжшарового обмінного катіонного комплексу.

Важливою особливістю кристалічної ґратки 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. В результаті ізоморфних заміщень на базальних площинах виникають негативні структурні заряди. Ці структурні заряди створюють електричні поля, які за всіма напрямками впливають на поверхневий обмінний потенціал [17] і відповідають за зростання адсорбційної здатності базальних поверхонь. Цей потенціал разом з електричним потенціалом, що генерується протонним обміном, може істотно впливати на реакційну здатність крайових поверхонь мінеральних частинок. Компенсація надлишкового негативного заряду ґратки внаслідок протонного обміну [21], обумовлює збереження негативного заряду базальних поверхонь частинок монтморилоніту, чим забезпечено їхній обмінний потенціал.

Сапоніт належить до групи триоктаедричних магнієвих смектитів з відносно великими кристалічними ґратками. В мінералі між двома гексагональними сітками кремній-кисневих тетраєдрів розташована одна октаедрична магній-киснево-гідроксильна сітка [14]. В октаедричному шарі сапоніту вакантні позиції відсутні, Al³⁺ майже повністю заміщений на Mg²⁺, а Si⁴⁺ у кремній-кисневих тетраєдрах частково заміщений на Al³⁺.

Відповідно до особливостей структури шаруватих силікатів зі структурним типом 2 : 1 в

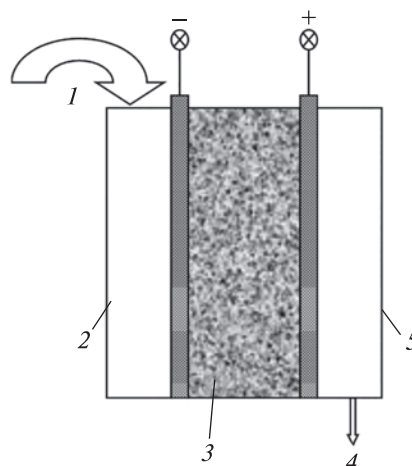


Рис. 1. Схема експериментальної електроосмотичної комірки: 1 – подача електроліту, 2 – анодна камера, 3 – роздільна мембрана, 4 – колектор фільтрату, 5 – катодна камера

Fig. 1. Scheme of the experimental electroosmotic cell: 1 – electrolyte supply, 2 – anode chamber, 3 – separation membrane, 4 – filtrate collector, 5 – cathode chamber

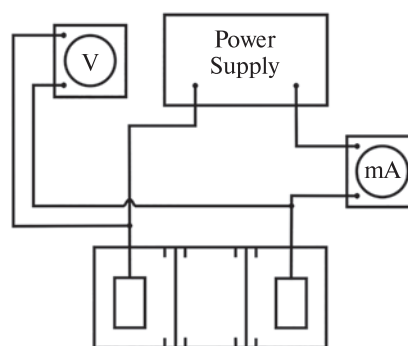


Рис. 2. Принципова електрична схема електроосмотичної установки

Fig. 2. Circuit diagram of an electroosmotic cell

монтморилоніті і сапоніті міжфазовий ізотопний обмін відбувається у декілька стадій. Спочатку у мінеральній субстанції після заповнення пор і капілярів тритійованою водою розпочинається процес молекулярної адсорбції на міжфазовій границі "вода – мінеральна час-

Таблиця 1. Склад та співвідношення компонентів у електроосмотичних мембранах

Table 1. Composition and ratio of components in electroosmotic membranes

Система	Маса мембрани, г	Співвідношення мінеральних компонентів у мембрані, %			
		Монтморилоніт (М)	Сапоніт (С)	Цеоліт (Ц)	Кварцовий пісок (КвП)
OS-9 (М + Ц)	670,4	32,5	—	67,5	—
OS-10 (М + КвП)	422,52	30	—	—	70
OS-11 (М)	497,3	100	—	—	—
OS-12 (С)	511,0	—	100	—	—

тинка", який супроводжується формуванням граничного адсорбційного шару [7]. В його межах зазвичай утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ), що має характер електричного конденсатора. Порушення електро нейтральності адсорбувальних поверхонь веде до розвитку в ПЕШ електрокінетичних явищ, поляризації і притягнення наближених до мінеральної частинки молекул води.

Найважливішою особливістю адсорбційних процесів є їх динамічний характер. Кожна адсорбована частка (молекула) має різну міцність зв'язків із поверхнею, яка визначається часом затримки частки на адсорбційній поверхні або часом адсорбції τ [4]. Для фізичної адсорбції, зумовленої слабкими компонентами поверхневої енергії, цей час дуже малий і становить до 10^{-13} с. Тому величина адсорбції, тобто затримки частки поверхнею, є кінетичним фактором, який і визначає співвідношення адсорбованих і десорбованих молекул. Отже, динамічний характер адсорбційно-десорбційних процесів дає змогу очікувати прояв ефекту фракціонування молекул з різною молекулярною масою (H_2O і НТО) і переважне утримання на адсорбційній поверхні мінеральних часток більш інерційних молекул НТО.

На наступній стадії після встановлення адсорбційно-десорбційної рівноваги молекули НТО в процесі дифузії переходять із розчину в міжшаровий простір, унаслідок чого формується більш енергетично зв'язана з мінералом фізико-хімічна вода. Далі залучаються хімічні механізми ізотопного обміну між іонами дисоційованих молекул НТО міжшарового простору та гідроксильними групами мінеральної матриці. Такий обмін відбувається крізь поверхню всіх елементарних шарів монтморилоніту, зокрема і тих, що виходять у міжшаровий простір та через зовнішні поверхні частинок. При цьому виникають найміцніші енергетичні зв'язки у структурі мінералів, руйнування яких в монтморилоніті відбувається в інтервалі температури $500-800$ °С, а у сапоніті — $710-940$ °С.

Цеоліт, використаний в експериментах, представлений кліноптилолітом Сокирницького родовища, — мінерал, що належить до класу мікропористих каркасних натрієво-калієвих алюмосилікатів, як крайній член ряду гейландит-кліноптилоліту, і має формулу $(NaK)_4 \times CaAl_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$. Кристалічна ґратка кліноптилоліту складається з кілець, складених

тетраедрами SiO_4 і AlO_4 з параметрами елементарної комірки по осях: $a = 1,765-1,769$ нм, $b = 1,795-1,798$ нм, $c = 0,741-0,742$ нм. Розмір вхідних вікон каналів кристалічної ґратки складає близько $0,4$ нм. Іонообмінна ємність дорівнює $1,5$ мгекв·г $^{-1}$. Кліноптилоліт як молекулярне сито, здатний до вилучення із розчинів одно- та двовалентних катіонів та газів.

У структурі кліноптилоліту є три типи каналів, які утворюють двомірну систему. Канали першого типу з розміром вікон $4,0-5,6$ нм розташовані паралельно осі a у 8-членних кільцях. Канали другого типу з розміром вікон $4,4-7,2$ нм проходять паралельно осі c у 10-членних кільцях. Канали третього типу з розміром вікон $4,1-4,7$ нм орієнтовані під кутом 50° до осі a у 8-членних кільцях.

На стінках каналів у кліноптилоліті розміщуються обмінні катіони, серед яких домінують Na^+ і K^+ [2, 3]. Кількість обмінних катіонів у кліноптилоліті Сокирницького родовища, з якими можуть бути координовані молекули води, дорівнює кількості атомів алюмінію, які знаходяться в тетраедрах каркаса. Величина залишкового заряду формульної одиниці каркаса, який обумовлює можливість міжфазового протонного обміну, дорівнює від $-0,03$ до $-0,38$ [18]. Адсорбційна ємність мінералу може сягати $10-15$ % його ваги.

Електроосмотичну фільтрацію в експериментальних системах (рис. 1, 2) забезпечували використанням лабораторного блока живлення ВК 1502. Режими електроосмотичного процесу підбирали емпірично з розрахунку швидкості перенесення рідини крізь мембрани на рівні $25-40$ см 3 за добу. Електроосмотичне фракціонування виконували протягом $5-14$ діб. Напругу між електродами підтримували від 2 до 8 В за сили струму $0,005-0,08$ А.

Під час експериментів із розчинів аноліту і католіту, а також із різномінеральних фракцій вологи, відігнаних із мінеральних мембран після завершення експериментів, відбирали проби на визначення питомої активності тритію. Усі виміри концентрації тритію виконувалися на низькофоновому рідинному бета-спектрометрі *QUANTULUS-1220* фірми *Wallak* (свідоцтво про державну метрологічну атестацію № 6961 від 17.11.2009) у стандартних лічильних формах у вигляді емульсій, підготовлених з 8 см 3 рідкої субстанції проб та 12 см 3 сцинтилятора *OPTIPHASE Hi-Sife-3 Wallak*. Відносна похибка вимірювання складала ± 5 %.

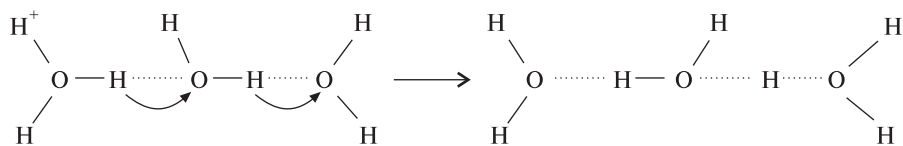


Рис. 3. Переміщення протона (тритона) уздовж водневого зв'язку для іона H_3O^+
 Fig. 3. Proton translocation (triton) along hydrogen bonding for ion H_3O^+

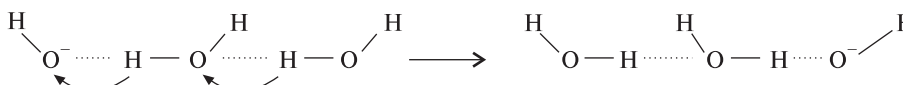
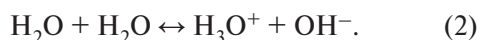


Рис. 4. Переміщення протона (тритона) уздовж водневого зв'язку для іона OH^-
 Fig. 4. Proton translocation (triton) along hydrogen bonding for ion OH^-

Обґрунтування можливості електроосмотичного фракціонування ізоотопів водню. Умови, за яких може відбуватися електрокінетичне фракціонування ізоотопів водню в поверхневому електричному шарі мінеральних частинок, залежать від ефективності іонного обміну на протон-провідних мембранах, що своєю чергою забезпечується процесом дисоціації молекул тритійованої води. Внаслідок того, що важкі ізоотопи водню утворюють міцніший ковалентний зв'язок з киснем, ніж з протієм [11], цей процес може йти переважно за схемами (1, 2):



Під час дисоціації води протон, "втрачений" молекулою води, приєднується до іншої молекули, утворюючи іон гідроксонію H_3O^+ , тобто реакція дисоціації води відбувається наступним чином:



Іон гідроксонію може об'єднуватися з іншими молекулами води, утворюючи гідратовані (малорухливі) іони типу H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , H_9O_4^+ . Відповідно до теорії прототропної "аномальної" провідності [1], іони H_3O^+ і OH^- значно рухливіші від інших однозарядних іонів завдяки здатності протона "перескакувати" з однієї молекули на іншу. Аномальна рухливість іонів H_3O^+ і OH^- у рідкій воді є також наслідком наявності водневих зв'язків між молекулами. Ці зв'язки сприяють швидкому перенесенню протонів. При цьому, один з протонів іона H_3O^+ може переміщатися уздовж водневого зв'язку стрибками (рис. 3), в той час як рухливість іона H_3O^+ у воді значно менша через те, що система водневих зв'язків у рідкій фазі недосконала [6].

Подібно протон може рухатися уздовж водневого зв'язку між молекулами води, шляхом взаємодії з іоном OH^- (рис. 4).

Обидва процеси викликають міграцію електричного заряду, а за наявності прикладеного поля призводять до появи електричного струму.

Головними характеристиками, які визначають придатність електроосмотичних мембран для фракціонування ізоотопів водню, є їхня протонна провідність. До важливих характеристик протон-провідних мембран відносять: низький електричний опір за оптимальної температури (до 75°C), хімічну стійкість до розчинів електrolітів у лужному та в кислому середовищах, що утворюються в результаті електрохімічних процесів у катодному і анодному просторі та низький коефіцієнт самофільтрації.

Протонні провідники забезпечують ефективне ізоотопне фракціонування за допомогою протонного обміну шляхом тунельного або естафетного транспорту іонів [16]. Протони ($^1\text{H}^+$) або тритони ($^3\text{H}^+$), на відміну від більшості інших іонів, мають аномально високу рухливість завдяки малим розмірам, тунельному та естафетному способу переміщення через водневі зв'язки між сусідніми полярними групами.

Електроосмотичне розділення ізоотопів водню у водних електролітах. У виконаних експериментах під впливом електричного поля відбувалась електроосмотична фільтрація тритійованого електроліту крізь слабопроникні мембрани з анодної камери в катодну. При цьому збільшення сили та напруги електричного струму супроводжувалося переважною дифузійною негативних іонів електроліту, що вело до суттєвого збільшення лужності водного розчину в катодній камері.

За час експерименту в катодній і анодній камерах експериментальних систем відбулося зменшення питомої активності тритію у фільтраті (католіті) на 14–26 % і в анодній камері від 7 до 23 % відносно вихідного розчину (табл. 2; рис. 5).

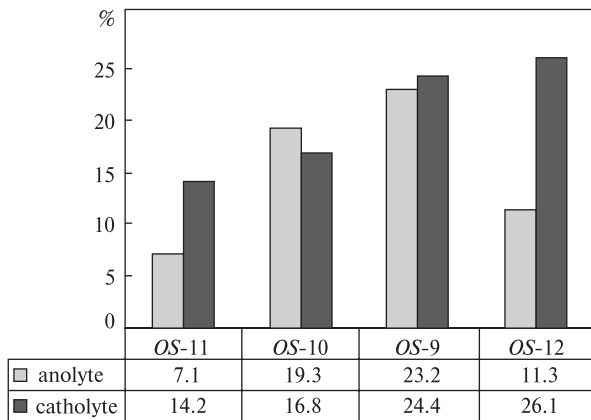


Рис. 5. Зміна питомої активності тритію (відсоток від питомої активності вихідної НТО) в електроліті анодної (аноліт) і катодної (католіт) камер експериментальних систем OS-9, OS-10, OS-11 і OS-12

Fig. 5. The change in the specific activity of tritium (% of the specific activity of the original НТО) in the electrolyte of the anode (anolyte) and cathode (catholyte) chambers of experimental systems OS-9, OS-10, OS-11 and OS-12

Найбільшу різницю між питомою активністю тритію в аноліті і католіті було отримано в системі OS-12, де мінеральну мембрану було створено із сапоніту (табл. 2; рис. 5). Такий ефект виявився наслідком використання шаруватого силікату зі щільною структурою, яка забезпечила достатню стійкість мінеральної мембрани до руйнування в процесі електроосмотичної фільтрації лужного електроліту, і більше перенесення протонів із анодної камери в катодну.

Найменшою виявилася стійкість монтморилонітової мембрани (система OS-11). В цій системі, ймовірно в результаті взаємодії монтморилоніту з розчином карбонату натрію, відбулось зниження щільності розподільної мембрани. Внаслідок руйнування в процесі електроосмотичної фільтрації відбулася зміна об'єму розподільної мембрани, що призвело до

значного просочування електроліту і, відповідно, до зменшення вилучення тритію з фільтрату (католіту) та до незначної різниці у питомій активності тритію між анолітом і католітом (табл. 2; рис. 5).

У системі OS-9 композитна монтморилоніт-цеолітова мембрана виявилася стійкішою до руйнування та, внаслідок високої протонної провідності, придатнішою для вилучення тритію у ході електроосмотичної фільтрації електроліту. Водночас, відбулося зменшення питомої активності тритію і в анодній камері. Часткове руйнування мембрани через 16 го-дин після початку експерименту призвело до просочування електроліту і вирівнювання концентрації тритію в католіті й аноліті (табл. 2; рис. 5).

У системі OS-10 на початку експерименту відбулося просочування електроліту після електрохімічного руйнування мембрани. Надалі в піщано-глинистій мембрані тривав перерозподіл заряду поверхні глинистих часток та їх подальше ущільнення. В мембрані сформувалися метастабільні транспортні канали, крізь які відбулось перенесення заряджених акваіонів. Далі відбувалось руйнування цих каналів через деформацію глинистої мембрани і припинення електроосмотичного процесу.

Електроосмотична фільтрація електроліту супроводжувалась фракціонуванням ізотопів водню в мінеральних мембранах експериментальних систем. Найбільший ізотопний ефект було отримано в монтморилонітовій та композитній монтморилоніт-цеолітовій мембранах, де у фракції, екстрагованій з міжшарового простору, коефіцієнт фракціонування α дорівнював, відповідно 1,16 і 1,12 (рис. 6). Окрім того, в композитній мембрані, де кількість кліноптилоліту складала 67,5 % ізотопно-водневе фракціонування спостерігалось також у поверхнево

Таблиця 2. Зміна питомої активності тритію в експериментальних системах

Table 2. Change of specific activity of tritium in experimental systems

Система	Середня питома активність, Бк · дм ⁻³	Зменшення вихідної питомої активності, %	Середня питома активність, Бк · дм ⁻³	Зменшення вихідної питомої активності, %
	Аноліт		Католіт	
OS-9 (М + Ц)	4609 ± 178	23,2 ± 2,99	4517 ± 145	24,4 ± 2,4
OS-10 (М + КвП)	4778 ± 573	19,3 ± 9,6	4951 ± 246	16,8 ± 4,1
OS-11 (М)	5530 ± 403	7,1 ± 6,8	5105 ± 473	14,2 ± 8,0
OS-12 (С)	5276 ± 143,4	11,3 ± 2,4	4397 ± 239	26,1 ± 4,0

адсорбованій фракції ($\alpha = 1,05$) та у структурно зв'язаній формі ($\alpha = 1,1$).

Використання сапоніту як електроосмотичної мембрани призводить до меншого ізотопного ефекту, ніж в монтморилонітовій мембрані, і проявляється у поверхнево адсорбованій воді ($\alpha = 1,08$) та незначною мірою у міжшаровому просторі ($\alpha = 1,02$). Додавання до монтморилоніту кварцового піску під час створення композитної мембрани (система OS-10) суттєво збільшувало гідравлічну проникність мембрани, але зменшувало кількість реагуючої речовини (монтморилоніту). Відповідно, незначне фракціонування ізотопів водню було зафіксовано лише у поверхнево адсорбованій фракції ($\alpha = 1,02$).

Отже, в результаті експериментальних досліджень визначено, що глинисті мінерали з класу шаруватих силікатів зі структурним типом 2:1 та кліноптилоліт з класу каркасних силікатів можуть бути використані як електроосмотичні мембрани для фракціонування ізотопів водню у водних розчинах. Однак варто зазначити, що на ефективність електроосмотичного фракціонування ізотопів водню з використанням мінеральних мембран суттєво впливають структурні особливості мінеральної речовини. Діоктаедричний монтморилоніт, у структурі якого присутні вакантні позиції є ефективнішим за триоктаедричний сапоніт, протонним провідником із щільнішою структурою.

Як показали наші попередні дослідження [12], у кліноптилоліті унаслідок особливостей його структури ізотопно-обмінний потенціал визначається наявністю лужних катіонів. На поверхні каналів цеоліту внаслідок Al^{3+}/Si^{4+} заміщень існує поліаніонний каркас [18].

Електроосмотичний потік із вивільнених протонів, тритонів та утворених під час дисоціації молекул НТО іонів гідроксонію, пересуваючись у каналах мембрани під впливом електричного поля, стикається з некомпенсованим подвійним електричним шаром поверхні тетрадрів кліноптилоліту. При цьому можуть утворюватися ковалентні зв'язки типу $H-O-Si$ ($T-O-Si$), а негативний заряд алюмосилікатної поверхні обумовлює рівноважний процес дисоціації у водних розчинах частини приповерхневих ОН-груп за схемою " $OH^- \leftrightarrow O^{2-} - H^+$ " [18]. Це веде до компенсації дефектів і електростатичного заряду поверхні кристалічного каркаса за рахунок позитивних іонів — протонів і тритонів ($^1H^+$, $^3H^+$).

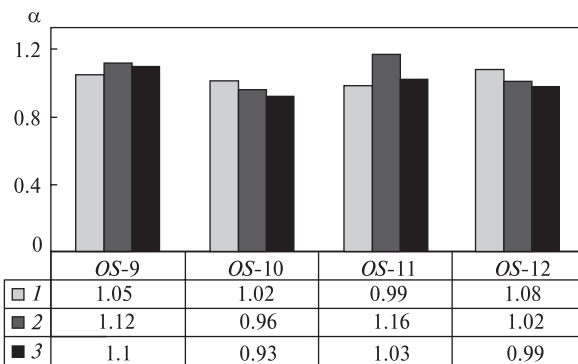


Рис. 6. Коефіцієнти фракціонування ізотопів водню у мінеральних мембранах під час електроосмотичної фільтрації тритійованого електроліту в експериментальних системах OS-9, OS-10, OS-11 і OS-12; 1, 2, 3 — фракції вологи, вилучені із мінеральних мембран за температури, °C: 105, 200—300 і 500—900

Fig. 6. Fractionation coefficients of hydrogen isotopes in mineral membranes during electroosmotic filtration of tertiary electrolyte in experimental systems OS-9, OS-10, OS-11 and OS-12; 1, 2, 3 — moisture fractions extracted from mineral membranes at temperatures, °C: 105, 200—300 and 500—900

Далі відбувається постадійний ізотопний обмін між протієм і тритієм на міжфазовій границі поверхневих ОН-груп цеоліту з тритонами електроосмотичного потоку. Такий процес веде до формування енергетичніших зв'язків і міцного закріплення іонів тритію в поверхневих гідроксильних групах.

Додавання інертного компонента (кварцового піску) для створення композитів з монтморилонітом підвищило гідравлічну проникність і стійкість композитної мембрани до руйнування в процесі електроосмотичної фільтрації електроліту, але одночасно зменшило кількість основної реагуючої речовини (монтморилоніту) в мембрані. В результаті це призвело до зменшення ефективності ізотопно-водневого фракціонування під час електроосмотичного процесу.

Висновок. Експериментально оцінено мембранні властивості шаруватих силікатів зі структурним типом 2:1 та кліноптилоліту. Ефективнішими для електроосмотичного фракціонування ізотопів водню в розчині електроліту є мембрани, створені із сапоніту, шаруватого силікату зі щільною триоктаедричною структурою. Більша стійкість до руйнування у ході електроосмотичної фільтрації лужного електроліту забезпечила тривале функціонування мембрани і більше перенесення протонів з анодної камери в катодну.

Мономінеральна монтморилонітова мембрана виявилася малоефективною для фракціонування ізотопів водню в електроліті внаслідок її руйнування через взаємодію з розчином карбонату натрію.

Використання кліноптилоліту для створення монтморилоніт-цеолітової композитної мембрани підвищило її стійкість та дало змогу додатково використати властивості каркасного силікату щодо фракціонування ізотопів водню. Додавання до монтморилоніту інертнішої речовини (кварцового піску) для створення композитної мембрани виявилось неефективним унаслідок суттєвого зменшення основної реагуючої речовини (момонтморилоніту).

Електроосмотична фільтрація електроліту супроводжувалась фракціонуванням ізотопів водню в мінеральних мембранах експериментальних систем. Найбільший ізотопний ефект було отримано в монтморилонітовій і композитній монтморилоніт-цеолітовій мембранах, де у фракції, екстрагованій з міжшарового та каналного простору мінералів, коефіцієнт фракціонування α дорівнював, відповідно 1,16 і

1,12. У композитній мембрані, де кількість кліноптилоліту складала 67,5 %, ізотопно-водневе фракціонування спостерігалось також у поверхнево адсорбованій фракції ($\alpha = 1,05$) та у структурно зв'язаній формі ($\alpha = 1,1$).

Використання сапоніту як електроосмотичної мембрани призводить до меншого ізотопного ефекту у мінеральній речовині, ніж у монтморилонітовій мембрані і проявляється у поверхнево адсорбованій воді ($\alpha = 1,08$) та незначною мірою у міжшаровому просторі ($\alpha = 1,02$). Додавання до монтморилоніту кварцового піску під час створення композитної мембрани виявилось малоефективним. Незначне фракціонування ізотопів водню було зафіксовано лише у поверхнево адсорбованій фракції ($\alpha = 1,02$).

Для досягнення позитивніших результатів електроосмотичного ізотопно-водневого фракціонування необхідним є доопрацювання конструкції електроосмотичного устаткування та створення нових, ефективніших протон-провідних мембран із урахуванням досвіду, отриманого у ході експериментальних досліджень.

ЛІТЕРАТУРА

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. 2 изд. М.: Химия, 1975. 512 с.
2. Гречановская Е.Е., Мельников В.С. Микрогетерогенность гейландита-клиноптилолита и ее проявление при дегидратации. *Минералогические музеи*. СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т, 2005. С. 243—244.
3. Гречановская Е.Е. Метрика элементарной ячейки и Si/Al-отношение в цеолитах ряда гейландит — клиноптилолит Сокиричского месторождения (Закарпатье, Украина). *Минерал. журн.* 2010. **32**, № 4. С. 12—22.
4. Де Бур. Динамический характер адсорбции. М.: Иностран. лит., 1962. 291 с.
5. Ленский Л.А. Физика и химия трития. М.: Энергоиздат, 1981. 110 с.
6. Митчелл Дж., Смит Д. Акватметрия. Пер. с англ. 2 изд. М.: Химия, 1980. 600 с.
7. Поспелов Г.Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск: Наука, 1973. 355 с.
8. Пушкарьов О.В., Руденко І.М., Кошелєв М.В., Скрипкін В.В., Долін В.В. (мол.), Приймаченко В.М. Мінеральний адсорбент тритію на основі сапоніту та цеоліту. *Зб. наук. пр. ІГНС НАН України*. 2016. Вип. 25. С. 38—48.
9. Пушкарьов О.В., Приймаченко В.М. Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами. *Зб. наук. пр. ІГНС НАН України*. 2010. Вип. 18. С. 149—158.
10. Пушкарьов О.В., Приймаченко В.М. Золкін І.О. Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води. *Зб. наук. пр. ІГНС НАН України*. 2012. Вип. 20. С. 98—107.
11. Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. Москва: Наука, 1968. 308 с.
12. Руденко І.М., Пушкарьов О.В., Долін В.Вік., Зубко О.В., Гречановська О.Є. Тритієвий індикатор ефективності термомодифікації адсорбційних властивостей кліноптилоліту. *Минерал. журн.* 2017. **39**, № 2. С. 64—74. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.02.064>
13. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наук. думка, 1975. 352 с.
14. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наук. думка, 1988. 248 с.
15. Шемля М., Перье Ж. Разделение изотопов. Пер. с фр. Москва: Атомиздат, 1980. 168 с.
16. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. Москва: Мир, 1976. 597 с.
17. Bleam W.F. (1990). The nature of cation substitution sites in phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*. **38**, № 5. P. 527—536. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1990.0380510>
18. Breck D.W. Zeolite, molecular sieves. Structure, chemistry and use. N.Y., London, Sydney, Toronto, 1974. 781 p.
19. Goldansky V.I., Trahtenberg L.I., Flerov V.N. Tunneling phenomena in Chemical Physics. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1989. 328 p.

20. 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. 3. P. 73–119.
21. Marcelo J. Avena, Marcelo M. Mariscal, Carlos P. De Pauli. Proton binding at clay surfaces in water. *Applied Clay Science*. 2003. 24. P. 3–9.

Надійшла 30.04.2020

REFERENCES

1. Voyutsky, S.S. (1975), *Colloid chemistry course*, 2nd ed., Chemistry publ., Moscow, RU, 512 p. [in Russian].
2. Grechanovskaya, E.E. and Melnikov, V.S. (2005), *Mineralogicheskie muzei*, St. Petersburg Gos. Univ. Publ. House, St. Petersburg, RU, pp. 243-244 [in Russian].
3. Grechanovskaya, E.E. (2010), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 32, No. 4, Kyiv, UA, pp. 12-22 [in Russian].
4. De Bur, Ya. (1962), *The dynamic nature of the adsorption*, Izd-vo Inostr. lit., Moscow, RU, 290 p. [in Russian].
5. Lensky, L.A. (1981), *Physics and chemistry of tritium*, Energoizdat, Moscow, RU, 110 p. [in Russian].
6. Mitchell, J. and Smith, D. (1980), *Aquametry*, Transl. from Engl., 2nd ed., Chemistry publ., Moscow, RU, 600 p. [in Russian].
7. Pospelov, G.L. (1973), *Paradoxes, the geological and physical essence and mechanisms of metasomatism*, Nauka, Novosibirsk, RU, 355 p. [in Russian].
8. Pushkarev, O.V., Rudenko, I.M., Koshelyev, M.V., Skrypkin, V.V., Dolin, V.V. (mol.) and Priymachenko, V.M. (2016), *Zb. nauk. pr. IGNS NAN Ukrainy*, Vyp. 25, pp. 38-48 [in Ukrainian].
9. Pushkarov, O.V. and Priymachenko, V.M. (2010), *Zb. nauk. pr. IGNS NAN Ukrainy*, Vyp. 18, Kyiv, UA, pp. 149-158 [in Ukrainian].
10. Pushkarov, O.V., Prymachenko, V.M. and Zolkin, I.O. (2012), *Zb. nauk. pr. IGNS NAN Ukrainy*, Vyp. 20, Kyiv, UA, pp. 98-107 [in Ukrainian].
11. Rabinovich, I.B. (1968), *Influence of isotopy on physicochemical properties of liquids*, Nauka, Moscow, RU, 308 p. [in Russian].
12. Rudenko, I.M., Pushkarov, O.V., Dolin, V.Vik., Zubko, O.V. and Grechanovskaya, E.E. (2017), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 39, No. 2, Kyiv, UA, pp. 64-74 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.02.064>
13. Tarasevich, Yu.I. and Ovcharenko, F.D. (1975), *Adsorption on clay minerals*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 352 p. [in Russian].
14. Tarasevich, Yu.I. (1988), *Structure and surface chemistry of layered silicates*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 248 p. [in Russian].
15. Shemla, M. and Périé, J. (1980), *Separation of isotopes*, Transl. from Fr., Atomizdat, Moscow, RU, 168 p. [in Russian].
16. Erdey-Grúz, Tibor (1976), *Transport phenomena in aqueous solutions*, Mir, Moscow, RU, 597 p. [in Russian].
17. Bleam, W.F. (1990), *Clays and Clay Minerals*, Vol. 38, No. 5, pp. 527-536. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1990.0380510>
18. Breck, D.W. (1974), *Zeolite, molecular sieves. Structure, chemistry, and use*, N.Y., London, Sydney, Toronto, 781 p.
19. Goldansky, V.I., Trahtenberg, L.I. and Flerov, V.N. (1989), *Tunneling phenomena in Chemical Physics*, Gordon and Breach Sci. Publ., New York, 328 p.
20. Hammes-Shiffer, S. (1998), *Advances in Classical Trajectory Methods*, Vol. 3, pp. 73-119.
21. Marcelo J. Avena, Marcelo M. Mariscal and Carlos P. De Pauli. (2003), *Applied Clay Science*, Vol. 24, pp. 3-9.

Received 30.04.2020

O.V. Pushkarov, DrSc (Geology), Senior Research Fellow,
Leading Researcher. SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine"
34-a, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: pushkarevigns@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-4382-8620>

O.V. Zubko, Researcher Fellow. SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine"
34-a, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: zubko2019alex@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-2521-8087>

I.M. Sevrjuk, PhD (Geology), Senior Research Fellow
SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine"
34-a, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: Irina_mihalovna@ukr.net; ResearcherID AAC-6140-2020

V.Vik. Dolin, Junior Research Fellow
SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine"
34-a, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: dolinvitaliy@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-1962-9277>

MEMBRANE PROPERTIES OF MONTMORILLONITE, SAPONITE AND CLINOPTILOLITE DURING ELECTROOSMOTIC FRACTIONATION OF HYDROGEN ISOTOPES

Based on experimental studies, the possibility and efficiency of usage of montmorillonite, saponite, and clinoptilolite as separation membranes during electroosmotic fractionation of hydrogen isotopes in an aqueous electrolyte solution was evaluated. For the experiments, the following samples were used: bentonite (Cherkasy deposit) with a content of montmorillonite of 75% (hereinafter referred to as montmorillonite), saponite (Varvariv deposit) and clinoptilolite (Sokyrnytsya deposit). It was found that under the influence of an electric field, electroosmotic filtration of the tritiated electrolyte occurs through weakly permeable membranes. Depending on the structural features of the mineral substance, various proton conductivity of the membranes was recorded, which determines the different intensity of the redistribution of ions of dissociated HTO molecules between the anode and cathode chambers. The largest difference between the specific activity of tritium in the anolyte and catholyte was obtained in the system where the mineral membrane was made of saponite (11% and 26% of the specific activity of tritium in the initial HTO, respectively). The least was the stability of the montmorillonite membrane. Its destruction upon interaction with a Na_2CO_3 solution led to electrolyte leakage and a decrease in the extraction of tritium from the filtrate (catholyte). The use of clinoptilolite when creating a composite with montmorillonite made it possible to increase the stability of the membrane and additional possibilities for fractionating hydrogen isotopes in an electrolyte. Electroosmotic filtration of the electrolyte was accompanied by fractionation of hydrogen isotopes in the mineral membranes of the experimental systems. The largest isotope effect was obtained in montmorillonite and composite montmorillonite-zeolite membranes, where the fractionation coefficient α in the fraction extracted from the interlayer space was 1.16 and 1.12, respectively. In a composite membrane, where the amount of clinoptilolite was 67.5%, isotopic hydrogen fractionation was also observed in the surface-adsorbed fraction ($\alpha = 1.5$) and in a structurally bound form ($\alpha = 1.1$). The use of saponite as an electroosmotic membrane leads to a smaller isotope effect than in a montmorillonite membrane, and is manifested in surface-adsorbed water ($\alpha = 1.08$) and in the interlayer space ($\alpha = 1.02$). The addition of quartz sand to montmorillonite reduces the efficiency of fractionation of hydrogen isotopes detected only in the surface-adsorbed fraction ($\alpha = 1.02$).

Keywords: montmorillonite, saponite, clinoptilolite, separation membrane, electroosmotic fractionation, hydrogen isotopes.