ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБОСНОВАНИЯ КОЛЛОИДНОЙ ГИДРОГЕОХИМИИ КОНТИНЕНТАЛЬНОГО СТОКА

Алехин Ю.В., Ивлева Е.А., Ильина С.М., Макарова М.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: alekhin@geol.msu.ru

АННОТАЦИЯ: Ранее нами [1, 2, 4] были развиты принципы фильтрационного разделения водных проб с высоким содержанием коллоидов на размерные фракции (каскадная фильтрация) и изучения их миграции с микроэлементами. Результаты изучения совместной миграции большого числа элементов (до 40-60) и ОВ речного стока показали высокую перспективность метода при выделении размерных фракций, при поиске устойчивых геохимических ассоциаций микроэлементов, различно адсорбированных на взвесьях. Фильтрация с использованием до 7-11 номиналов фильтров при последовательно уменьшающемся диаметре пор оказалась также эффективным способом изучения комплексообразования микроэлементов с РОВ водных объектов [3, 10]. Однако, использование мембранных фильтров из органических материалов различной природы (капрон, лавсан, модифицированная нитроцеллюлоза и др.) имеет свою специфику, ограничения, связанные с собственной адсорбционной активностью. Статья посвящена новому методу непрерывной фильтрации.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время анализ недостатков методов каскадной фильтрации с заменой разделяющих перегородок привел нас к созданию нового и эффективного способа исследования динамики разделения на узкие размерные фракции без замены исходной перегородки, где функции основной разделяющей мембраны выполняет непрерывно формирующийся слой осадка в режиме «непрерывная фильтрация». Процесс фильтрования через такой слой осадка как разделяющую мембрану имеет ряд характерных особенностей и очевидных преимуществ. При забивании пор (рис. 1) перегородки коллоидными фракциями и увеличении толщины осадка на ней всегда [3] наблюдается асимптотическое замедление объемной скорости фильтрации, которое можно линеаризовать с помощью функций нормировки: $\lg D - \lg V_t$ и D^2/d^2 (рис. 2, А-Г).

Рис. 1. Внешний вид фильтров ФиТРЕМ (0,2 мкм и 0,4 мкм) после непрерывной длительной фильтрации на разрежение, а количество (и толщина слоя осадка) на фильтрующей перегородке зависит от её площади, концентрации коллоидов в пробе.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использование нормировочной функции $D^2/d^2 = V_t(\text{тек.знач.}) / V_t(\text{исх.знач.})$, где D – изменяющийся во времени эффективный гидравлический диаметр

пор пористой среды при текущей величине объемного расхода, V_t , среднем исходном известном геометрическом диаметре поры, d , и многократно определенном начальном объемном расходе по дистиллированной воде, $V_t(\text{исх.знач.})$, позволяет определять D с необходимой степенью дискретности. Все расчеты D и обработку данных по времени зависимой величине V_t надо вести при фиксированной и неизменной величине гидравлического напора, найденной через высоту столба жидкости при фильтрации на разрежении 0,05-0,3 р (атм). Такой же аппарат расчетов при знании начального расхода по дистиллированной воде и знании заявленного номинала среднего диаметра пор может быть применен для любых фильтров со сложной геометрией порового пространства (рис. 3). Обычно гидравлический диаметр используется как характеристика сечения фильтрационного потока в расчетах безразмерных критериев Re , Nu , Pe . Гидравлический диаметр, $D = 4S / P$, см, – отношение учетверенной площади поперечного сечения потока к периметру, и его величина используется в ряде безразмерных параметров в решении задач, связанных с движением потоков жидкости в трубах, а также в пористых материалах. При описании движения жидкости в трубах или порах с переменной формой и площадью поперечного сечения предпочтительно использовать именно гидравлический диаметр D .

Смоченным периметром P (см), в общем случае, называется та часть периметра живого сечения потока, которая соприкасается с ограждающими стенками. В нашем конкретном случае – это всегда длина окружности единичной трековой поры в мембране, но в общем случае для любой трехмерной пористой среды, например, в АЦМ – мембране (АЦМ – это обычная ацетат-

целлюлозная мембрана) и всегда лишь среднее, трудно определяемое значение, которое соответствует длине линии границы, разделяющей пористый каркас и поровый объем.

Рис. 2 (А -Г). Нормировочные функции для определения гидравлических диаметров коллоидных частиц. При больших объемах фильтрации забивание пор приводит к проявлению осмотических эффектов. Предпочтительны уравнения по (2: А и Б).

Рис. 3. Монослойный лавсановый фильтр

Периметр, P , становится малопродуктивной величиной, и уже далеко не однозначно характеризует размер пор и пористость. В этом случае появляется необходимость в тестовой калибровке размера пор через диаметры проходящих или не проходящих молекул, обычно, сферических «глобулярных» белков, хорошо изученных в биохимии, генетике, фармацевтике. Именно из этих дисциплин к нам пришел сленговый термин «килодальтонная» мембрана. А как нам иначе (рис. 3) формализовать плохо упорядоченный трехмерный пористый каркас мембраны в отношении диаметра пор. Для нас проблема возникла, когда работы по фронтальной хроматографии при определении рядов подвижности мы начали проводить на тонкослойных мембранах, сформированных из вещества почв, речных взвесей, глин и дисперсного материала бокситов [5, 6]. Оказалось, что есть возможность корректного решения задачи без использования тестовых молекул известного размера, которые при проведении экспериментов с природными водами, естественно, загрязнят фильтраты и фильтры. Конечно, можно полагаться на авторитет фирм – изготовителей, которые не всегда выполняют тест – программы определения размеров пор, в особенности в отношении очень важного параметра, - кривой распределение пор по диаметрам.

Гидравлический диаметр для поры - это отношение учетверенной площади живого сечения к смоченному периметру $D = 4S/P$, так что лишь для случая цилиндрических пор трековых фильтров, гидравлический диаметр совпадает с геометрическим, так как $S = \pi R^2$ (или $\frac{1}{4}\pi d^2$), а смоченный периметр, P (см), равен длине окружности исходной цилиндрической поры, и $P = \pi d$. Мы постулируем, что при забивании поры осадком коллоидных частиц, величина смоченного периметра, P не изменяется. В этом случае учитывается только исходный периметр, ограничивающий пору. При таком подходе фаза коллоидного геля не рассматривается в качестве автономной. В режиме фильтрования через

гель (при гель-фильтрации частиц коллоидов) и при постоянном дополнительном образовании осадка геля на поверхности перегородки из раствора коллоида изменяется только площадь проходного сечения, S , то есть именно живое сечение потока, так как гель долго сохраняет ненулевую остаточную проницаемость. Количество жидкости, проходящее через живое сечение в единицу времени, то есть объемный расход может быть легко выражен и как массовый, или весовой. Постепенное (и продолжающееся) забивание пор фильтра новыми порциями исходного фильтрата при таком режиме фильтрования означает, что мы имеем динамическую мембрану переменной проницаемости, когда живое сечение потока экспоненциально падает во времени. Для нас важно, что переменная величина живого сечения потока может быть однозначно связана с изменениями гидравлического диаметра при изменении объемного расхода. Но, в общем случае мембранных материалов, гидравлический диаметр – это условный параметр для оценки сопротивления потоку среды транспорта с разными конфигурациями элементарных линий токов при случайном распределении размеров и конфигураций пор. Первоначально развитый подход был реализован для мембран ФиТреМ, – поры цилиндрические известной проницаемости трекового фильтра по дистиллированной воде, постоянном гидравлическом напоре, известных диаметре пор и стартовой пористости, то есть задача сводилась к простому пересчету расхода в значения гидравлического диаметра для любого момента времени, найденного, в том числе, через объемы фильтратов проб и объемную скорость потока. Динамика изменения расхода для всех проб, содержащих коллоиды, была строго экспоненциальная, если выполняется ряд требований и сравниваются изменения объемной скорости с объемом фильтрата за тот же интервал времени (рис. 4 А, Б, В).

По нашему мнению, не следует ожидать появления новых закономерностей в падении скорости фильтрации через гель, то есть в изменении проницаемости фазы геля в отношении к молекулам воды. Она асимптотически стремится к пределу, определяемому просто диаметром мономеров воды (растворителя), т.е. $2,9 \times 10^{-8}$ см (2.9 Å). Этот правильный и естественный предел позволяет дать физическое ограничение нормировочной функции (рис. 3А и 3Б) и использовать его (рис. 4) для оценки необходимых объемов фильтрации.

Рис. 4. Зависимости объемного расхода (А) и гидравлического диаметра (Б, В) для изученных объектов с разными вкладами частиц известной размерности коллоидов.

Однако, этого уже нельзя сказать о растворенных компонентах с другими, и как правило, с большими диаметрами комплексных ионов, молекул. Для таких растворенных компонентов и намного раньше физического предела для воды проявляются стерические ограничения, то есть ситовые эффекты, и может проявиться их иная подвижность в силу различий в величинах коэффициентов задержки «в» и перед мембраной. Реально это происходит в интервале размеров пор 10 - 100 Å ($\sim 10^{-6}$ см и менее), т.е. это закономерное явление, и оно всегда наблюдается при фильтрации через поры диаметром меньше 0,01 мкм (100 Å). Явление такой же задержки для макромолекул, например, гуминовой кислоты, будет наблюдаться уже при заметно больших диаметрах пор. Но каких? Если объемный расход уменьшился в 100 раз, что соответствует такому же уменьшению площади живого сечения, то при этом гидравлический диаметр уменьшается в 10 раз, в силу квадратичной зависимости между площадью живого

сечения поры и её диаметром. Забивание поры исходного диаметра 0,2 мкм осадком геля при уменьшении потока в 100 раз соответствует уменьшению среднего гидравлического диаметра до 0,02 мкм. При этом начальная пористость, равная в среднем 7,5 % (колебания 6,8-8,2%) для фильтра ФиТреМ-0,4 мкм уменьшается также в 100 раз, то есть до 0,075%. Оценим реальность этой величины и количество гелевого осадка в пластине лавсанового фильтра толщиной 10 мкм и числом пор (отверстий) $7,5 \times 10^7/\text{см}^2$. Площадь фильтрующей поверхности стандартного фильтра близка к $(6,0 \times 19,3 \times 2 \text{ см}^2) 231,6 \text{ см}^2$, что при общем количестве пор 1737×10^7 ($7,5 \times 10^7 / \text{см}^2 \times 231,6 \text{ см}^2$) соответствует проективной площади всех пор пластины $17,37 \text{ см}^2$ (7,5%). Объем порового пространства пластины фильтра при толщине мембраны 10 мкм равен $0,0174 \text{ см}^3$. Пренебрегая малой остаточной пористостью фильтра, учитывая обычную плотность гуминовых кислот как $1,5 \text{ г/см}^3$, мы получим в итоге расчетную емкость пор мембраны для осадка как 26,1 мг ОВ гуминовой природы еще до формирования толстого слоя осадка (рис. 3) в фильтре на его поверхности. При обычных для вод рек и озёр концентрациях РОВ в 20-30 мг/л (обычных для вод этого типа и 50% массовой доле взвеси гуминовой кислоты для практически полного забивания пор достаточно фильтровать 1-2 литра. На самом деле, начальная рыхлость осадка ОВ в порах позволяет достичь перехода в режим фильтрации через коллоидный гель после фильтрования первых 3-5 литров. Однако, если основной задачей является выделение таких количеств взвесей, которые необходимы для последующих исследований и других препаративных работ, надо медленно, без перемешивания, фильтровать пробу объемом 50-100 л., что вполне реально и займет 3-5 суток.

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Остановимся еще раз на важности определения объемного расхода по дистиллированной воде. Хотя у трековых лавсановых мембран все поры в идеальном случае являются «калиброванными» (характерна довольно малая дисперсия диаметров одиночных пор по размерам, в 5-10%), но они не являются мембранами с однородным распределением пор, так как велика доля кластерных сливаний пор. По результатам статистической обработки фильтров выяснилось, номиналы фильтров не соответствуют паспортным значениям, и для каждого исполь-

зуемого фильтра требуется обязательный контроль исходной объемной скорости фильтрации по дистиллированной воде. Для полного обоснования возможности использовать мембраны ФиТреМ при выделении узких размерных фракций гель - фильтрацией, была проведена статистическая обработка самих фильтров. Новые фильтры были отсняты на растровом электронном микроскопе. Для того чтобы рассчитать площадь пор и их распределение по геометрической форме (одинарные и слившиеся) для трековой мембраны была использована программа STIMAN [7]. Эта программа позволила определить соотношение слившихся пор и одинарных через коэффициент формы. Поры были приняты эллипсоидальными и считали отношением малого диаметра к большому. Если коэффициент близок к единице, его можно считать почти идеально круглым, то есть пора является одинарной. Для мембраны с диаметром пор 0,2 мкм, в среднем процент одинарных пор составил 61% и суммарно-слившихся 39% (из них сдвоенных – 23% отн., строенных – 9%, учетверённых – 7% отн.), для мембраны с номиналом 0,4 мкм доля одинарных пор составила 70% и суммарно-слившиеся 30% (из них сдвоенных 20% отн., строенных – 6% отн., учетверённых – 4% отн) (рис. 5).

В дальнейшем по ним была рассчитана площадь одинарных пор $0,058 \text{ мкм}^2$ (3302 определений), а для слившихся составило $0,128 \text{ мкм}^2$ (2073 слившихся пор) и для всех пор $0,086 \text{ мкм}^2$ для фильтров 0,2 мкм; а для фильтров с диаметром пор 0,4 мкм: для одинарных пор $0,152 \text{ мкм}^2$ (1576 определений), для кластеров $0,181 \text{ мкм}^2$ (702 слившихся пор), для всех пор $0,222 \text{ мкм}^2$. При пересчете полученных данных на средний эффективный диаметр пор по всем фильтрам, мы получили, что вместо заявленного для фильтров номинала 0,2 мкм: для одинарных пор мы имеем 0,27 мкм, для слившихся – 0,38 мкм при среднем для всех пор 0,31 мкм, а для фильтров с номиналом 0,4 мкм мы имеем: для одинарных пор – 0,49 мкм, для слившихся 0,6 мкм и среднее для всех пор составило 0,53 мкм. Замеры размеров пор при электронном микроскопировании соответствуют размерам по данным рисунка 6 (рис. 6).

Принципиальное отличие развитого динамического подхода – перманентное фильтрование исходного коллоидного раствора, но по определению, всегда равновесного с истинно растворенными формами элементов, которые частично находятся на взвеси в адсорбированном состоянии.

Рис. 5. А – фильтр с диаметром пор 0,2 мкм, Б – фильтр с диаметром пор 0,4 мкм.

Рис. 6. Гистограммы распределения размеров пор для заявленных номиналов пор:
А – фильтр 0,2 мкм; Б – фильтр 0,4 мкм.

Следствием такого процесса является выведение на фильтре частиц коллоидной размерности, но лишь с той долей микроэлементов, которая именно на них адсорбирована. Поэтому

кривые изменения концентрации от времени (и от общего объема фильтрата) также имеют вид закономерных асимптот (рис. 7-16), где нижним пределом для элемента является его стационар-

ная концентрация, и именно в истинно растворенной форме.

Важной задачей при обработке экспериментальных результатов является корректное и наглядное отображение динамики выведения той доли элемента, которая адсорбирована на коллоидной взвеси. Проще всего это осуществлять в координатах $\Delta C - D$, где $\Delta C = C - C_0$. Но предпочтительно использование графиков функции $C/C_0 - \lg D$ при найденной высокой линейности зависимости между $\lg D$ и $\lg V$, являющейся следствием того, что гидравлический диаметр и объемный расход подобным образом зависят от динамики уменьшения живого сечения потока.

Рис. 7. Концентрационная зависимость для As в оз. Ершевик по данным 2015 и 2016 годов.

Рис. 8. Кривые выведения V, Cr, Co, Zr по данным экспериментов (оз. Ершевик, 2016).

Рис. 9. Кривые и процент выведения V и Mo (непрерывная фильтрация, оз. Ершевик, 2016).

Рис. 10. Консервативное поведение Li (2015) и Rb (2016) при непрерывной фильтрации.

Рис. 11. Концентрационные зависимости для Co, Sb, Cs в оз. Ершевик (2015 и 2016).

Рис. 12. Пример консервативного поведения B, Rb, Li, P в оз. Игнатково (2015).

Рис. 13. Пример слабо консервативного поведения V и Co в оз. Игнатково (2015).

Рис. 14. Кривые выведения Sb и Cd при непрерывной фильтрации (Игнатково, 2015).

Рис. 15. Кривые выведения Pb и Ti при непрерывной фильтрации (Игнатково, 2015).

Рис. 16. Зависимости процента выведения |U| от гидравлического диаметра по данным каскадной и непрерывной фильтрации.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение экспериментальных результатов и возможностей методов обработки данных при непрерывной и каскадной фильтрации дает нам все основания утверждать, что детальное изучение фракций коллоидной размерности предпочтительно проводить при непрерывной фильтрации, когда основные закономерности задержки (то есть выведения из фильтрата в формирующийся слой осадка) корректнее исследовать на динамических мембранах, в качестве которых выступает сама гель – фаза с кол-

лоидами перманентно уменьшающегося диаметра. Только применение такого подхода гарантирует изучение молекулярно-массового распределения коллоидов с несмещенными оценками размеров частиц, и их долями по фракциям крупности. В сочетании с анализом микроэлементного состава последовательных фильтратов мы получаем возможность на объективной основе исследовать соотношение долей истинно растворенных и коллоидных форм для широкого круга микроэлементов и водных объектов. Анализ результатов, полученных в [8- 12] при нашем методическом сопровождении [1 - 6] способом каскадной фильтрации при замене (до 7-11 номиналов фильтров) фильтрующих перегородок из материалов с различной адсорбционной и химической активностью показывает, что их использование не приводит к закономерным и легко интерпретируемым зависимостям долей микроэлементов, задерживаемых на большой серии фильтров. Затруднен, даже невозможен контроль точного размера пор, динамики их частичного забивания при такой фильтрации. Анализ мембранных явлений именно в осадке как в основной разделяющей мембране не имеет подобных существенных недостатков, а все закономерности разделения компонентов, концентрационной задержки и обретают явный смысл, простую интерпретацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Ситникова М.В. Результаты изучения совместной миграции микроэлементов и органического вещества в речном стоке бореальной зоны // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология, 2010, №6. – С. 49-55.
2. Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Покровский О.С. Опыт сравнительного анализа отдельных составляющих речного стока малых рек северной зоны и средней полосы России // Бюллетень МОИП, отдел Геол.: МГУ, 2011, т. 86, вып. 1. – С. 59-81.
3. Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Покровский О.С., Виерс Ж., Дроздова О.Ю. Особенности поведения редкоземельных элементов в речном стоке бореальной климатической зоны // Бюллетень МОИП, отдел Геологический: МГУ, 2012, т. 87, вып. 5. – С. 259-281.
4. Алехин Ю.В., Ильина С.М. Принципы фильтрационного выделения размерных фракций в водных пробах с высоким содержанием органического вещества гуминовой природы (каскадная фильтрация) // Материалы II Всероссийской конференции «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». – Владивосток: Дальнаука. 2015. – С. 587-590.
5. Алехин Ю.В., Макарова М.А., Козаченко Е.А., Шпилова Е.С. Экспериментальная гидрогеохимия: новые подходы при выделении и изучении фракций коллоидной

размерности // XIII Международная научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о Земле», 2017. – М.: МГРИ-ПГГРУ, Т. 2. – С. 234.

6. Алехин Ю.В., Макарова М.А., Козаченко (Маркова) Е.А., Шипилова Е.С., Николаева И.Ю., Макаров М.И. Сравнение молекулярно-массового распределения частиц коллоидной размерности по данным каскадной и непрерывной фильтрации природных вод // Труды ВЕСЭМПГ-2017. – М.: ГЕОХИ РАН. – С. 316-320.

7. Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н. Изучение характеристик микроструктуры твёрдых тел с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображений // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2004, Т. 68, №9. – С. 1332-1337

8. Alekhin Y.V., Makarova M.A., Kozachenko (Markova) E.A., Shipilova E.S., Nikolaeva I.U., Makarov M.I. Comparison of molecular-mass distribution of particles of colloidal dimensions by data of cascade and continuous filtration of natural waters // Experiment in Geosciences. 2017. Volume 23. N 1 – P. 159-162. IEM RUS (Chernogolovka).

9. Ilina S.M., Alekhin Y.V., Lapitsky S.A., Pokrovsky O.S., Viers J. Study of speciation and size fractionation of trace element between soil solution, bog, river and lake with-

in a boreal watershed (North Karelia, NW Russia) using fractional filtration // EGU General Assembly 2010, Wien, Austria. Geophysical Research Abstracts, vol. 12, EGU2010-6152.

10. Ilina S.M., Poitrasson F., Lapitskiy S.A., Alekhin Y.V., Viers J., Pokrovsky O.S. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2013. V.101. – P. 96-111.

11. Ilina S.M., Viers J., Mialle S., Mavromatis V., Chmieleff J., Bruner P., Lapitskiy S.A., Alekhin Y.V., Isnard H., Pokrovsky O.S. Stable (Cu, Mg) and radiogenic (Sr, Nd) isotope fractionation in colloids of boreal organic-rich waters // Chemical Geology, 2013, v. 304. – P. 63-75.

12. Ilina S.M., Lapitsky S.A., Alekhin Yu.V., Drozdova O.Yu., Viers J., Pokrovsky O.S. Colloidal speciation and size fractionations of dissolved organic matter and trace elements in small subarctic watershed and its riparian zone // Riparian zones. Characteristics, management practices, and ecological impacts. Pokrovsky O.S. (Ed.): Nova Science Publishers Inc. United States New York. 2016. – P.149-180.

EXPERIMENTAL SUBSTANTIATION OF COLLOID HYDROGEOCHEMISTRY OF CONTINENTAL RUNOFF

Alekhin Y.V., Ilina S.M., Ivleva E.A., Makarova M.A.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, E-mail: alekhin@geol.msu.ru

ABSTRACT: The article is devoted to a new method of continuous filtration. The principles of filtration separation of samples water with a high content of colloids (cascade filtration and continuous filtration) and the study of their migration with microelements are developed. The results of the study of the joint migration of a large number of elements (up to 40-60) and river flow OMs have shown high promise of these methods in the allocation of size fractions, in the search for stable geochemical associations of microelements, variously adsorbed on suspensions.