

В. И. ЛЕБЕДЕВ
**ФИЛЬТРАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В СВЕТЕ СИСТЕМЫ
ИОННО-АТОМНЫХ РАДИУСОВ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 14 IX 1971)

Привлечение фильтрационного эффекта для объяснения повышения концентрации рудных компонентов ^(1, 2) и их отложения перед более плотными «фильтрами-запрудрами» ⁽¹⁾ остается до настоящего времени дискуссионным. Еще более дискуссионно применение этого эффекта к объяснению «волн кислотности и щелочности» вследствие предполагаемого опережающего движения анионов в процессе фильтрации ⁽²⁾, хотя и кажется, что они согласуются с данными ряда экспериментов.

Как теоретические соображения ^(1, 2), так и экспериментальные данные приводили к различному пониманию механизма процессов фильтрации. Вначале, вследствие применения для фиксации эффекта фильтрации измерения электропроводностей в исходных растворах солей сульфатов Na, K, Ca, Mg, Co, Zn и Mn и в их фильтратах, прошедших через тонкопористые фильтры, был сделан вывод, что фильтрационный эффект состоит в понижении концентрации соли в фильтрате и что он вызывается ситовым эффектом, так как разделение происходит в основном в ультрапорах с радиусом менее $50 \cdot 10^{-7}$ см и особенно эффективно с радиусом менее 10^{-7} см ⁽³⁾. Затем путем измерения pH и использования растворов солей хлоридов Cs, K, Na и Li, а также HCl, KOH и NaOH ⁽⁴⁾ и хлоридов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ^(5, 6), пропускавшихся через тонкопористые кварцевые фильтры, было зафиксировано разделение анионов и катионов при более быстром проникновении в фильтрат анионов (Cl^- и OH^-) и возрастании кислотности в фильтрате. Одновременно наблюдалась дифференциальная подвижность катионов $\text{Cs} < \text{K} < \text{Na} < \text{Li}$ и $\text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$. В результате был сделан вывод об электрокинетической природе разделения ^(5, 6). Однако аналогичное исследование хлоридов Mg, Ca и Pb привело к установлению относительно более быстрого движения сквозь фильтр катионов и этому было дано электрокинетическое объяснение ⁽⁷⁾.

Повторение с более совершенной методикой ранее выполненных исследований ⁽⁸⁾ приводит к выводам, что вызываемая давлением на фильтрующийся раствор фильтрация растворов электролитов через тонкие срезы плотных горных пород (кварцевых песчаников, кварцитов, гранитов и др.) идет с постоянным дефицитом (5—25%) катионов растворимых солей в фильтрате, сопровождается существенным возрастанием концентрации поровых растворов и приводит к изменению кислотности растворов и повышенной кислотности во главе потока ⁽²⁾. Все это не позволяет далее сомневаться в существовании самого эффекта, по крайней мере в эксперименте. Причина же этого явления подлежит выяснению.

Представление о ситовом эффекте отвергнуто, так как на фильтрах происходит разделение на анионы и катионы с задержкой катионов. Исходя из представлений о размерах ионов, даваемых гольдшмидто-паулинговской системой эффективных ионных радиусов, катионы, как правило, меньше анионов и должны иметь преимущества в скорости прохождения через фильтр. Действительно радиусы анионов принимались равными F^- 1,33—1,36, O^{2-} 1,32—1,40, Cl^- 1,81 Å и т. д., а катионов — Li^+ 0,78—0,60, Na^+ 0,98—0,95, Mg^{2+} 0,78—0,65, K^+ 1,33, Ca^{2+} 1,06—0,99, Al^{3+} 0,57—0,50 Å и т. д. Представление же о электрокинетической природе разделения неубедительно, во-первых, потому, что с одинаковой вероятностью позволяет

для одних и тех же фильтров, например кварцевых (считающихся несущими на стенках пор отрицательный заряд), как опережающее движение анионов (⁶, ⁵), так и опережающее движение катионов (⁷). Оно неубедительно и потому, что на фильтрах происходит разделение не только анионов и катионов, но дифференциация катионов, причем обратно тому, что следовало бы ожидать исходя из свойств самих катионов, если они существуют как таковые. Для таких катионов известно, что энергия связи примерно пропорциональна их ионным потенциалам $-Z/R$ или J/R (Z — заряд, J — потенциал ионизации, R — эффективный радиус), и потому «прилипание» к стенкам пор и задержка фильтрации для Li^+ должна быть больше, чем для Cs^+ , или для Al^{3+} больше, чем для Ni^{2+} , но не наоборот, как это получено в опытах *. В случае фильтрации хлоридов не понятно предположение о быстром проскакивании вслед за Cl^- протона H^+ вместо его «прилипания» и нейтрализации стенок пор и, наоборот, его задержка над фильтром в случае фильтрации раствора HCl , при которой эффект разделения практически тождествен с эффектом разделения LiCl (⁴), и т. д.

Автором недавно была предложена новая система размеров атомов, ионов, опирающаяся как на современные квантовомеханические расчеты размеров атомов и ионов в основном состоянии и важнейшие положения о природе химической связи, так и на анализ большого числа экспериментальных данных по межатомным (межъядерным) расстояниям и ряда других закономерностей (⁹⁻¹²).

Использование системы полно-атомных радиусов сразу снимает все противоречия объяснения фильтрационного эффекта под действием фильтров в основном наподобие действия сита. Чем плотнее фильтр, т. е. чем более соизмеримы сечения его пор с размерами атомов и ионов, тем эффектнее должно быть действие просеивающего эффекта, так как в этих условиях ионы меньшего размера, независимо от их заряда, будут иметь большее преимущество в прохождении через фильтр. Действительно полно-атомный радиус Cl 0,75—1,00 Å, а Li , Na , K и Cs соответственно, 1,55; 1,86; 2,25; 2,60 Å, поэтому и скорости прохождения через фильтры соответственно $\text{Cl} > \text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$. Размеры металлов щелочных земель (Mg 1,60, Ca 1,90 Å) меньше металлов щелочей того же периода. Поэтому скорость движения первых должна быть больше вторых, что и имеет место. Al имеет размер (1,43—1,20 Å) меньше Li , поэтому, несмотря на разность зарядов, обеспечивающую более прочную связь с растворителем, скорость фильтрации его должна быть выше. Конечно, подвижность ионов и атомов в растворах является не только функцией размеров, но также валентности и атомного веса. Однако при прочих равных или учитываемых условиях ионно-атомный размер играет одну из первостепенных ролей.

Одним из возражений против высказанной гипотезы, объясняющей фильтрационный эффект как эффект существенно ситовый, может быть указание на то, что ионы в растворе не являются «голыми», а несут на себе гидратные оболочки. Однако именно это соображение служит скорее подтверждением высказанной гипотезы и притом оно позволяет отграничить фильтрационный эффект от диффузии ионов в кристаллическом веществе. Оно же позволяет объяснить подвижности щелочных металлов по сравнению со щелочными землями и, тем более по сравнению с подвижностью Al , и экспериментальными данными, полученными при изучении фильтрационного эффекта. Получает объяснения и способность к фильтрации протона, который, конечно, в растворах образует оксоний OH_3^+ , имеющих размеры, вероятно, не меньшие, чем радиус Li^+ в тех же растворах.

Явления гидратации катионов и анионов не совсем такие, каковыми они считались на основе эффективных ионных радиусов. Взаимодействия анионов и катионов с гидратной оболочкой, рассматривавшиеся как чисто

* Отсюда, с учетом прямых опытов (⁶, ⁸) следует и несостоятельность гипотезы об адсорбционно-обменной природе фильтрационного эффекта (¹⁴).

электростатические с величиной энергии связи, пропорциональной заряду иона и обратно пропорциональной его размеру, в действительности не тождественны. Дело в том, что катионы имеют незаполненный квантовый уровень и потому взаимодействуют с молекулами воды по принципу донорно-акцепторной связи⁽¹⁰⁾. При этом донором являются атомы кислорода, имеющие неподеленные пары электронов, которые используются катионами-акцепторами, помещая их на незаселенные квантовые уровни, т. е. на расстоянии ионно-атомного радиуса. Следовательно размер катиона в гидратной оболочке является таким же, как в любом кристалле. Анионы же, у которых квантовые уровни заселены присоединенными электронами, взаимодействуют с гидратной оболочкой, по-видимому, существенно электростатической связью. Поэтому, при фильтрации под действием давления на фильтрующийся раствор анионы, имея меньшие размеры и несколько иную природу химической связи, должны легче скользить от одних молекул воды к другим. Катионы, несмотря на свой заряд в гидратной оболочке имеют тот же размер, что и в прямой связи с любыми анионами. Поэтому их относительная подвижность будет в основном обратно пропорциональной размеру, конечно при равенстве других свойств. Заметим, что скорость движения в растворах ионов под действием электрического поля должна иметь ряд особенностей по сравнению с движением под действием давления, так как в первом случае имеет место не только взаимодействие электрического поля с зарядами самих ионов, но и определенная ориентация молекул растворителя. В кристаллическом веществе подобное движение представляет собой собственно диффузию, причем диффундировать могут как собственно катионы, так и анионы с той лишь разницей, что катионы, не вступающие в связь, являются атомами со снятыми внешними — валентными электронами (собственно катионы) и имеют много меньшие размеры, чем катионы, образующие связь. Они обычно много меньше, чем анионы. В случае диффузии катионов снятые с них электроны могут двигаться не только в составе ионов, но и независимо, в виде электрического тока в виде F -центров^(13, 10).

Важно отметить, что подвижность химических элементов в диффузионном процессе должна иметь иной характер, чем подвижность в процессах фильтрации. Поскольку радиусы собственно катионов (атомов со снятыми электронами валентной оболочки), не находящихся в какой-либо химической связи, например не использующих электроны анионов, имеют очень небольшие размеры. Например, Li^+ 0,19, Na^+ 0,28, K^+ 0,59, Ag^+ 0,54, Mg^{2+} 0,25, Ca^{2+} 0,53, Al^{3+} 0,22 Å и т. д. Размеры же анионов практически тождественны размерам атомов: F 0,40—0,43, Cl 0,75—1,00 Å и т. д.

Итак, в процессе фильтрации разность давлений одинаково воздействует на анионы и катионы растворов, которые, однако, обладают разной способностью проникновения вместе с растворителем через тонкопористые фильтры, действующие наподобие сит.

Институт земной коры
Ленинградского университета им. А. А. Жданова

Поступило
2 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Коржинский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1947). ² Д. С. Коржинский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 12 (1957). ³ Л. Н. Овчинников, А. С. Шур, Тр. IV совещ. по эксп.-мин. и петрогр., в. 2, Изд. АН СССР, 1953. ⁴ А. С. Шур, Г. П. Попов, Изменение кислотности растворов электролитов при их фильтрации. Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд, 1, Изд. АН СССР, 1961. ⁵ В. А. Жариков, Проблемы геохимии, Юбилейн. сборн. акад. А. П. Виноградову, «Наука», 1965. ⁶ В. А. Жариков, Э. М. Максаква, Исследования природного и технического минералообразования, «Наука», 1966. ⁷ А. С. Шур, Л. Н. Овчинников, Исследования природного и технического минералообразования, «Наука», 1966. ⁸ В. А. Жариков, Ю. В. Алехин, Междунаро. геохим. конгресс, Тез. докл. 1, 1971. ⁹ В. И. Лебедев, ДАН, 176, № 6 (1967). ¹⁰ В. И. Лебедев, Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и минии, Л., 1969. ¹¹ В. И. Лебедев, Зап. Всесоюз. мин. общ., 100, в. 1 (1971). ¹² В. И. Лебедев, Вестн. Ленингр. ун-в., № 6 (1971). ¹³ У. С. Файф, Введение в геохимию твердого тела, М., 1967. ¹⁴ С. И. Смирнов, Ю. М. Черноберезжский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 10 (1963).