

РАСТВОРЕНИЕ КАРБОНАТОВ И ВЫДЕЛЕНИЕ CO₂ В БЕНТОНИТАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. Ю. Мелешин

Общество по безопасности сооружений и реакторов (GRS) гГмБХ, Брауншвейг, Германия

Статья поступила в редакцию 29 марта 2019 г.

В двух сериях экспериментов с 4 и 15 бентонитами и двумя модельными поровыми растворами с соледержанием 19 и 155 г/л было обнаружено образование CO₂ в суспензиях бентонитов с поровыми растворами при температурах 90 и 120 °С. Для периодов наблюдения от 3 до 12 месяцев в газовом пространстве реакционных сосудов были зафиксированы парциальные давления CO₂ до 2 бар и объемные доли CO₂ от ~31 до ~38%, которые были обусловлены растворением карбонатных минералов со скоростью от 1,1 до 2,1% массы бентонита в год. Незначительное образование CO₂ в контрольных экспериментах с суспензией кальцита, отсутствие корреляции между исходным содержанием карбонатов и образованием CO₂ в бентонитах и зависимость образования CO₂ как от состава раствора, так и от вида бентонита предполагают причиной этих наблюдений реакцию растворения карбонатов с участием одной или нескольких некарбонатных компонент бентонита.

Ключевые слова: бентонит, кальцит, газообразование, инженерные барьеры, пункт геологического захоронения.

Введение

Бентониты рассматриваются в качестве барьерных материалов в пунктах геологического захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) в большинстве зарубежных концепций захоронения вследствие их благоприятных изоляционных свойств. Эти свойства могут, однако, до некоторой степени ухудшаться в результате реакции с водными растворами при повышенных температурах. Пока не существует единого научного мнения в отношении диапазона температур, при которых свойства бентонита не ухудшаются. Например, последняя редакция Закона о выборе пункта геологического захоронения, действующего в Германии с 2017 года, предписывает применение в предварительных анализах безопасности ПГЗРО температурной границы в 100 °С на поверхности контейнеров с отходами до тех пор, пока не будет доказано, что

более высокие температуры не влияют существенно образом на изоляционные свойства инженерных, зачастую основанных на бентонитах, и геологических барьеров.

В эксперименте в массиве горных пород в подземной лаборатории Grimsel было неожиданно зафиксировано 200-кратное увеличение объемной доли CO₂ до 8,5% в дренажных трубах внутри сильно уплотненного бентонита FEBEX при 100 °С [1]. Лабораторные эксперименты с 1:1 суспензией бентонита FEBEX и дистиллированной воды показали, что до 0,35 и 1 м³ CO₂ на тонну бентонита образовались в течение 100 дней и 10 лет при 95 °С, соответственно, и что скорость образования CO₂ значительно уменьшалась при понижении температуры [1]. Было высказано предположение, что образование CO₂ вызвано либо реакцией между кислородом и

органическими веществами, содержащимися в бентоните, либо термическим разложением карбонатов [1].

Поскольку такое существенное газообразование в бентоните может привести — в зависимости от доступного порового пространства — к существенному давлению газа в ПГЗРО, настоящая работа была направлена на получение дополнительных характеристик и выяснение причин образования CO_2 в бентонитах с помощью лабораторных экспериментов. С целью изучения влияния повышенных температур по обе стороны вышеупомянутой предварительной температурной границы в 100°C , эксперименты были проведены при 90 и 120°C , как описано ниже.

Материалы и методы

Растворы и твердые вещества

Поровый раствор перекрывающей горной породы солевых диапиров, разбавленный до солевого содержания 155 г/л (далее в тексте VGH, из немецкого “verdünnte Gipshuttlösung”), и поровый раствор глины Opalinus (OPA) с содержанием 19 г/л (табл. 1) были использованы в качестве модельных растворов соответственно для поровых растворов нижнемеловых и Opalinus глин, рассматриваемых в качестве потенциальных вмещающих пород ПГЗРО в Германии [2].

Таблица 1. Химический состав растворов VGH и OPA

Химический состав	VGH		OPA	
	г/л	моль/л	г/л	моль/л
NaCl	145,90	2,497	12,38	0,212
CaCl ₂	3,54	0,032	2,86	0,026
Na ₂ SO ₄	5,41	0,038	2,00	0,014
KCl	0,38	0,005	0,12	0,0016
MgCl ₂	–	–	1,61	0,017
SrCl ₂	–	–	0,13	0,0008
NaHCO ₃	–	–	0,04	0,0003
Всего	155,24	2,57	19,14	0,27

В экспериментах использовались следующие образцы бентонитов: B04 (Греция, Милос), B09 (США, Вайоминг); B10, B11, и B12 (Индия, Катч), B13 (Венгрия), B16 (Германия, Бавария), B19 (Испания, Альмерия), B23 (Аргентина), B31 (Армения), B36 (Словакия, Лисковец), B37 (Словакия, Йельсовы поток), B38 (Россия), B49 (Турция, Балекефир) и SD80 (Греция, Милос) с массовой долей смектитов в диапазоне от 63 до 91% [3], которые были предоставлены Штефаном Кауфхольдом (BGR, Ганновер).

Перед началом экспериментов образцы бентонитов были раздроблены в щековой дробилке и смолоты в планетарной шаровой мельнице PM 400 (Retsch) в течение 30 мин при 230 оборотах в минуту с использованием трех больших (3 см) и двух маленьких (2 см) шаров. Перед использованием бентониты и кальцитный порошок (calcium carbonate precipitated p.a., Reag. Ph Eur., ref. no. 102066, Merck) высушивались при 50°C .

Постановка экспериментов

Для проведения первой серии экспериментов с 15 бентонитами, реагирующими с VGH при 120°C на протяжении 1 года, сначала были использованы, как в работе [1], запаянные стеклянные реакционные сосуды. Однако пять из них взорвались после нескольких часов нагревания в сушильном шкафу (рис. 1а), поэтому во всех экспериментах вместо стеклянных были использованы сосуды, сделанные из сплава Monel 400 (Swagelok). В каждый из 15 металлических сосудов объемом 150 см³ было добавлено 45 г бентонита и 90 г раствора, после чего сосуды были продуты N_2 , герметически закрыты и помещены в мешалку на 35 мин для получения суспензий бентонитов. Эти сосуды имели оценочный объем газового пространства 46 – 50 см³, основываясь на среднем объеме бентонита $17,24$ см³, вычисленном из средней удельной плотности $2,61$ г/см³ изучаемых бентонитов [4], и объеме раствора 82 см³ при 25°C или, учитывая увеличение объема на $5,5$ – $5,8\%$ [5], 87 см³ при 120°C . Три сосуда, содержащие суспензии, взорвавшиеся при нагревании до 120°C в запаянных стеклянных сосудах, были оборудованы датчиками давления газа и вентилями для отбора проб газа (рис. 1б). Дополнительный сосуд был использован для измерения давления водяного пара раствора VGH.

Во второй серии экспериментов 15 г бентонитов B09, B16, B19 и B38 реагировали с 30 г OPA и $32,15$ г VGH при 90 и 120°C от 91 до 166 дней в металлических сосудах объемом 50 см³, оборудованными датчиками давления газа. 15 г B19, из которого карбонаты были удалены натрий-ацетатным — уксусно-кислотным методом [6], реагировали с 30 г OPA при 90°C . $0,53$ г кальция, который является главным карбонатным минералом в изучаемых бентонитах [3], реагировали с $35,4$ г OPA и $37,90$ г VGH при 120°C . Эти сосуды имели оценочный объем газового пространства $13,1$ – $13,2$ см³. Кроме того, 15 г B19 и B38 реагировали с $7,5$ и 15 г OPA при 90°C от 159 до 166 дней в металлических сосудах с объемом 50 см³ и оценочным объемом газового пространства $37,0$ и $29,8$ см³ соответственно.



Рис. 1. а) взорвавшиеся и целые запаянные стеклянные сосуды в сушильном шкафу после нескольких часов нагревания при 120°C (врезка в правом углу: запаянный стеклянный сосуд без алюминиевой фольги); б) металлические сосуды с трубками, ведущими к датчикам давления, расположенными вне шкафа, и вентилями для отбора проб газа в верхней части сосудов (врезка: отбор проб газа)

Измерения

Содержание карбонатов в бентонитах измерялось в соответствии с методом, описанным в [7, 8]. Самодельное измерительное устройство «карбонатная бомба», построенное по этому методу, представляет собой стальной цилиндр с крышкой на болтах, оборудованный датчиком давления. Измерения давления CO_2 , обусловленного растворением неорганических карбонатов в 1 г порошка бентонита, реагирующего с 5 мл 18% HCl при помешивании магнитной мешалкой, проводились при лабораторной температуре в течение не более двух часов. Для каждого бентонита проводились три параллельных измерения с использованием трех идентичных карбонатных бомб, и среднее значение давления CO_2 вычислялось из максимальных давлений, зафиксированных в отдельных измерениях. Порошок карбоната кальция был использован для калибровки карбонатных бомб посредством установления линейной зависимости между массой растворенного карбоната кальция и результирующего давления CO_2 с учетом отдельно измеряемого фонового давления пара соляной кислоты.

Давление газа в реакционных сосудах и в карбонатных бомбах измерялось относительными и абсолютными датчиками давления FDA602L4R и FDA602L3A (Ahlborn) с максимально допустимым давлением в 5 и 2,5 бар и общей погрешностью измерения в 0,05 и 0,025 бар соответственно. Давление, измеряемое относительными датчиками, корректировалось в отношении флуктуаций

атмосферного давления с помощью свободно подвешенного абсолютного датчика.

Отбор проб газа проводился незамедлительно после выемки сосудов из сушильного шкафа, как показано на врезке рис. 1б. Пространство между вентилем на верхней части сосуда и шприцем подвергалось трехкратной продувке N_2 до открытия вентиля и отбора проб из газового пространства. Как только замечалось поступление в шприц малейших капель воды, вентиль закрывался и отбор проб газа завершался. Объем отобранного газа считывался со шкалы шприца. Анализы газа проводились с помощью газового хроматографа Micro GC 3000 (Inficon), откалиброванного для измерений в диапазонах 0,005–40% для CO_2 , 0,0005–0,5% для H_2 и 5–21% для O_2 .

Результаты и обсуждение

Содержание карбонатов в бентонитах

Массовая доля карбонатов в бентонитах до реакции с растворами варьирует в диапазоне от 0,35 до 9,88% (табл. 2) и находится в хорошем согласии с результатами, полученными ранее для изучаемых бентонитов с помощью LECO анализа [3]. Некоторые отличия могут быть объяснены различной эффективностью использованных методов. В сравнительном анализе с искусственными стандартами [9], метод с использованием карбонатных бомб показал более высокую точность, чем LECO анализ, в особенности при массовой доле карбонатов в образцах осадочных отложений, не превышающей 10%.

Таблица 2. Массовая доля (%) карбонатов в бентонитах до реакции [3], настоящая работа и после реакции с VGH на протяжении 374 дней при 120 °С и оценка скорости потери карбонатов (изменение массовой доли в год)

	до реакции [3]	до реакции	после реакции	потеря
B04	0,0	0,37 ± 0,04	0,00 ± 0,05	≥ 0,4
B09	2,0	2,35 ± 0,04	1,24 ± 0,12	1,1
B10	1,0	0,62 ± 0,07	0,01 ± 0,13	≥ 0,6
B11	1,0	1,35 ± 0,10	0,02 ± 0,14	≥ 1,3
B12	1,0	1,11 ± 0,03	0,00 ± 0,06	≥ 1,1
B13	4,0	4,65 ± 0,11	2,87 ± 0,08	1,8
B16	0,0	0,44 ± 0,03	0,00 ± 0,08	≥ 0,4
B19	3,0	3,23 ± 0,05	1,61 ± 0,08	1,6
B23	0,0	0,39 ± 0,03	0,00 ± 0,11	≥ 0,4
B31	1,0	1,40 ± 0,06	0,30 ± 0,16	1,1
B36	0,0	0,35 ± 0,03	0,00 ± 0,05	≥ 0,3
B37	1,0	0,39 ± 0,01	0,00 ± 0,04	≥ 0,4
B38	8,0	9,88 ± 0,13	7,78 ± 0,14	2,1
B49	не измерялась	3,90 ± 0,05	2,00 ± 0,17	1,9
SD80	не измерялась	2,80 ± 0,07	1,02 ± 0,12	1,8

Сравнение между значениями для бентонитов до и после реакции при 120 °С (табл. 2) показывает, что бентониты с исходной массовой долей карбонатов ниже ~1,4% полностью потеряли карбонаты на протяжении периода нагревания в 374 дня. Для этих бентонитов может быть оценена только нижняя граница скорости потери карбонатов, поскольку полная потеря карбонатов в них могла произойти задолго до окончания эксперимента. Бентониты с исходной массовой долей карбонатов не менее 1,4% могут быть разделены на две подгруппы со скоростью потери массовой доли 1,1% (B09, B31) и 1,6–2,1% (B13, B19, B38, B49, SD80) в год вследствие реакции с VGH при 120 °С. В дополнительных экспериментах B09, B19 и B38 потеряли соответственно 0,6, 1,7 и 1,4% массы в год вследствие реакции с VGH при 90 °С, тогда как SD80 потерял 1,6% массы в год вследствие реакции с ОРА при 90 °С. В двухлетнем эксперименте с B16 и VGH при 25 °С была зафиксирована полная потеря карбонатов.

Похожее наблюдение полной потери карбонатов вследствие нагревания бентонита из Вайоминга (США) с исходной массовой долей карбонатов 7% при 200 °С на протяжении 1,5 лет было сделано в [10]. Бентонит с исходной массовой долей карбонатов 20,3% потерял при 90 °С за 730 дней до 7,7 и 15,2% массы вследствие реакции с грунтовой водой и дистиллированной водой соответственно [11].

Газообразование

Давление газа в реакционных сосудах монотонно увеличивалось до достижения равновесия через 200–300 дней реакции, за исключением резких изменений давления вследствие кратковременных уменьшений температуры на 5-й, 53-й и 61-й дни (открывания сушильного шкафа для размещения сосудов, краткое обесточивание шкафа), а также уменьшения давления для B12 и B31 в результате отбора проб газа на 138-й день (рис. 2).

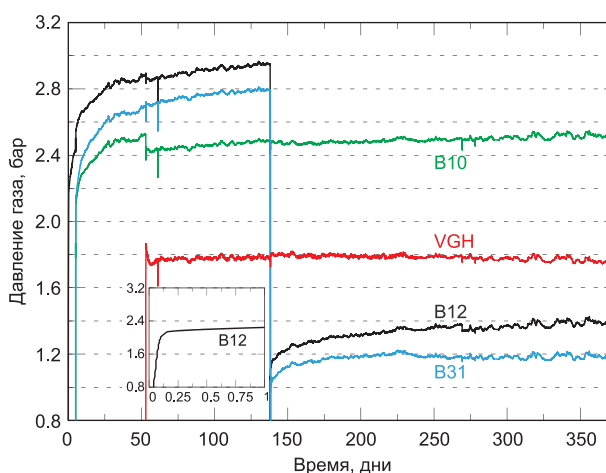


Рис. 2. Изменение давления газа для 1:2 суспензии бентонитов B10, B12 и B31 с VGH при 120 °С. Вставка показывает крупный план изменения давления газа для B12 в течение первого дня реакции

Давление водяного пара $1,78 \pm 0,01$ бар, зафиксированное в настоящей работе для раствора VGH, согласуется с давлением 1,77 бар, определенным для 2,6 моль раствора NaCl при 120 °С [12]. Кажущееся давление газа в дополнение к этому значению после ~130 дней реакции варьирует для изучаемых бентонитов между ~0,6 и ~1,2 бар. Однако действительное дополнительное давление вследствие газообразования в бентонитах в контакте с VGH, похоже, выше, чем эта оценка, как можно заключить исходя из значений давления газа, зафиксированных после отбора проб газа из сосудов с B12 и B31. Во время пробоотбора из сосуда с B31 давление в газовом пространстве уменьшилось с 2,79 до 0,26 бар и в течение одного дня увеличилось до значения в 1,06 бар, которое затем оставалось стабильным в течение около двух дней и может рассматриваться в качестве ориентировочного значения для давления пара раствора в контакте с B31 при 120 °С. Похожее наблюдение было сделано и для бентонита B12, для которого давление в газовом пространстве уменьшилось во

время пробоотбора с 2,95 до 0,11 бар и в течение одного дня увеличилось до значения 1,17 бар, которое затем оставалось стабильным в течение около двух дней. Таким образом, раствор в контакте с В12 и В31 характеризуется соответственно на 0,61 и 0,72 бар более низким давлением пара, чем раствор VGH.

Первым предположением для объяснения этого наблюдения было то, что солесодержание в растворах, находящихся в контакте с бентонитами, может быть выше, чем в растворе VGH, вследствие абсорбции воды в пространство между отрицательно заряженными слоями монтмориллонита, из которого отрицательно заряженные ионы хлорида электростатически исключены. Таким образом, ионные пары Na⁺Cl⁻ остаются в растворе с уменьшенной концентрацией воды и соответственно увеличенным солесодержанием. Для проверки этого предположения было измерено давление пара для растворов с солесодержанием в 200 и 325 г/л (табл. 3). Вследствие увеличения солесодержания с 155 г/л (VGH) до 325 г/л было зафиксировано снижение давления водяного пара на 0,28 бар, которое является значительно меньшим, чем снижение на 0,61 и 0,72 бар, зафиксированные для VGH при контакте с В12 и В31. Поэтому можно предположить, что коллоиды бентонита с адсорбированными на их поверхности катионами могут вызывать снижение давления водяного пара в контактирующем растворе при эффекте, подобном эффекту растворенной соли. Проверка этого предположения выходит, однако, за рамки настоящей работы и будет проведена в последующей работе.

Таблица 3. Давление водяного пара (бар) для растворов ОРА и VGH при 90 °С и 120 °С и для разбавленного (200 г/л) и насыщенного (325 г/л) растворов перекрывающей горной породы солевых диапиров при 120 °С

	ОРА, 19 г/л	VGH, 155 г/л	200 г/л	325 г/л
Давление ¹ , 120 °С	1,924±0,003	1,767±0,003	1,674±0,003	1,488±0,001
Давление ² , 90 °С	0,657±0,001	0,646±0,001		

^{1,2}Средние значения, вычисленные из данных за последние 7 дней в 36-дневных (1) и 15-дневных (2) экспериментах.

Как можно увидеть на рис. 2, после пробоотбора давление газа в сосудах с бентонитами В31 и В12 продолжало увеличиваться в дополнение к предполагаемому давлению пара ~1,1 и ~1,2 бар и стабилизировалось на значениях ~1,2 и ~1,4 бар соответственно. Следовательно, для В12 общее дополнительное давление газа

~2,0 бар может быть оценено на протяжении всего эксперимента как дополнительное давление в ~0,2 и ~1,8 бар, зафиксированное после и до пробоотбора соответственно. Таким образом, можно предположить, что давление газа для В12 достигло бы равновесного значения ~3,2 бар, если бы пробоотбор газа не проводился. Как можно видеть на вставке рис. 2, около 65 % (2,07 бар) и 70 % (2,25 бар) этого значения были достигнуты в течение первых трех часов и в первый день реакции соответственно. Для В31 дополнительное давление газа ~1,1 бар и равновесное давление газа ~2,3 бар может быть оценено аналогичным способом.

Очевидным объяснением для зафиксированного дополнительного давления газа является газообразование в бентонитах. Анализ проб газового пространства сосудов с В12 и В31 показал, что объемная доля CO₂ увеличилась с исходного оценочного атмосферного значения ~0,04 % до 24 и 30 % для В12 и В31 соответственно.

Вторая серия экспериментов предоставила дополнительную информацию об образовании CO₂ в бентонитах. Прежде всего, образование CO₂ происходит в результате реакции при участии не только карбонатов, но и одной или нескольких других минеральных компонент бентонита. Это следует из наблюдения незначительного дополнительного давления газа 0,12—0,15 бар для суспензий кальцита с ОРА и VGH по сравнению с дополнительным давлением газа 1,08—1,17 бар для В19, несмотря на приблизительно одинаковые массы карбонатов 0,5—0,53 г (рис. 3 и 4).

Это наблюдение согласуется с механизмом взаимодействия между карбонатами и глинами [13, 14, 15], который рассматривается основным источником CO₂ в большинстве диагенетических отложений при температурах свыше 70 °С [14, 15]. Этим механизмом можно пренебречь только при температурах ниже 50 °С, в то время как он доминирует над возможным осаждением карбонатных минералов при температурах свыше 100 °С [13, 16]. Изменения парциального давления CO₂ в диапазоне от 0,002 до 130 бар, зафиксированные в температурном диапазоне от 10 до 200 °С для приблизительно 400 проб в восьми осадочных бассейнах, были объяснены с помощью предположения о равновесии между растворами, карбонатными минералами и различными алюмосиликатами, включая Mg-Al-силикат [17]. Парциальное давление CO₂ стабилизируется благодаря равновесию с этими минералами, что делает вклад CO₂, образующегося за счет разложения при повышенных температурах органического вещества, содержащегося в глинах, незначительным по сравнению со

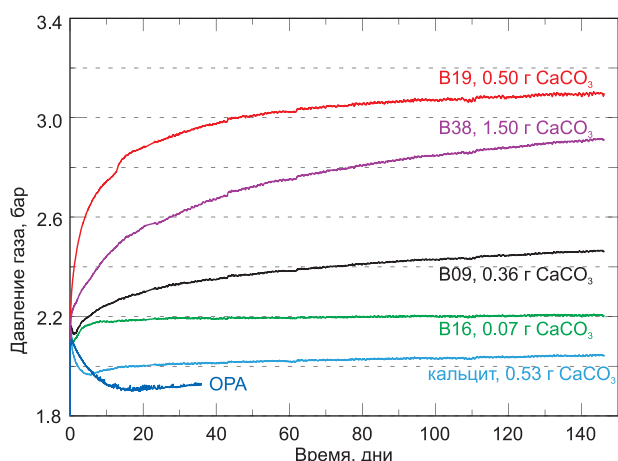


Рис. 3. Изменение давления газа для 1:2 суспензий бентонитов с OPA при 120 °С. Исходные массы CaCO₃ в реакционных сосудах были вычислены из массовых долей карбонатов в бентонитах (табл. 2)

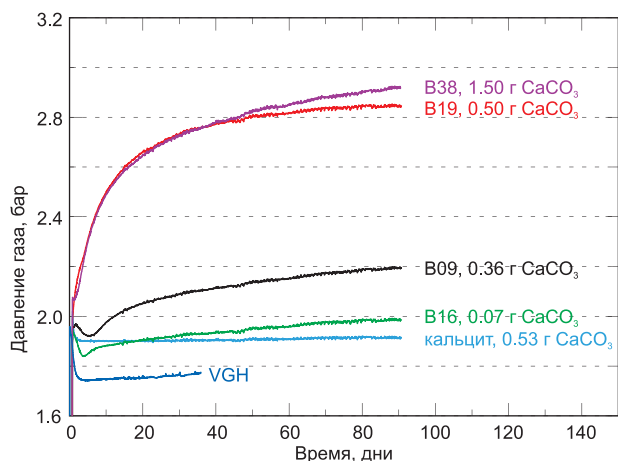


Рис. 4. Изменение давления газа для 1:2 суспензий бентонитов с VGH при 120 °С. Исходные массы CaCO₃ в реакционных сосудах были вычислены из массовых долей карбонатов в бентонитах (табл. 2)

вкладом, обусловленным растворением карбонатов [14, 15, 16, 17].

Вкладом CO₂ от разложения органического вещества в изучаемых бентонитах можно пренебречь, учитывая, в том числе, что его массовая доля составляет менее 0,1% в бентонитах B12, B19 и B31, из-за газообразования в которых лопнули запаянные стеклянные сосуды (рис. 1а), в образцах B9, B10 и B16 — 0,1% и 0,3% — B38 [18]. С учетом того, что массовая доля CO₂ в керогене в глинах не превышает 10% [19] и вклад CO₂, который образуется при температурах ниже 200 °С, например в глинах Воом, не превышает 5,5% массы керогена [19, 20], масса CO₂, образующегося в бентоните с массовой долей органики в 0,3%, при экспериментальных условиях настоящей работы не будет превышать 0,17 мг/г глины.

Для сравнения: масса CO₂, образующегося в бентоните с массовой долей кальцита 0,3% вследствие растворения последнего, составляет 1,8 мг/г глины.

Анализ отобранных проб газа подтвердил, что дополнительное давление газа вызвано CO₂, объемная доля которого в газовом пространстве составляет в среднем от 30,9 до 37,8%, за которыми следуют H₂ (объемная доля от 0,4 до 1,5%), O₂ (объемная доля от 1,0 до 1,1%), следовые количества углеводородов и в остатке N₂. Объем CO₂ в газовом пространстве (табл. 4), рассчитанный из измеренных объемных долей и отобранного объема газа, согласуется с окончательными соотношениями между давлениями CO₂ на рис. 3 и 4. Данные по H₂, который наиболее вероятно происходит из коррозии металлических сосудов [21], указывают на то, что более соленый раствор VGH является более коррозионным, чем раствор OPA. Эти данные предполагают также, что уровень коррозии может зависеть от вида бентонита, поскольку объем H₂ (индикатор уровня коррозии), например, для суспензии OPA с B09 на порядок выше, чем с B16 и B38 (табл. 4). Эти данные указывают на то, что вышеупомянутое дополнительное давление газа 0,12–0,15 бар в сосудах с кальцитом вызвано преимущественно парциальным давлением H₂.

Таблица 4. Объем CO₂ и H₂ (мл) в газовом пространстве суспензий бентонитов и кальцита с VGH и OPA после, соответственно, 91 и 146 дней реакции при 120 °С

	CO ₂		H ₂ **	
	VGH	OPA	VGH	OPA
B09	4,1	5,5	0,30	0,07
B16	1,5	2,3	0,01	0,007
B19	9,4	9,0	0,76	0,21
B38	10,5	7,0	0,19	0,005
кальцит	—*	0,16	0,35	0,24

*Измеренный объем 4,1 мл не был учтен как очевидный статистический выброс.

**Значения для B16+VGH/OPA и B09/B38+OPA находились внутри откалиброванного диапазона объемных долей H₂ до 0,5%, тогда как остальные значения являются лишь ориентировочными для отображения тренда газообразования

Вторым важным наблюдением является то, что образование CO₂ в бентонитах не имеет линейной зависимости от содержания карбонатов в них, по крайней мере в течение пятимесячного периода наблюдений в настоящей работе, поскольку давления газа и объемные доли CO₂ для бентонита B38 сравнимы или ниже, чем для B19 (рис. 3, 4, табл. 4), несмотря на более высокое (в три раза) исходное содержание карбонатов

(табл. 2). Это наблюдение предполагает, например, что отказ от рассмотрения карбонатов в качестве главного источника образования до 3,2 л CO_2 на кг глины в день при 200 °С в работе [22] на основании отсутствия корреляции с содержанием карбонатов было, возможно, неоправданным. Учитывая, что давление газа и объемные доли CO_2 для В38 не выше, чем для В19, несмотря на более высокую скорость потери карбонатов для В38 (табл. 2), необходимо сделать предположение, что часть растворенных карбонатов или образующегося CO_2 в В38 удерживаются в реакции с одной или несколькими компонентами бентонита.

Третьим наблюдением является то, что растворение карбонатов зависит как от состава раствора, так и от вида бентонита, поскольку вследствие 91-дневной реакции с ОРА бентониты В09, В16 и В19 показывают на 0,1–0,2 бар более высокое давление газа, чем вследствие 91-дневной реакции с VGH, тогда как В38 показывает изменение давления на 0,1 бар в противоположном направлении (рис. 3, 4). Эксперименты при 90 °С подтверждают это наблюдение, поскольку ОРА растворяет больше карбонатов, чем VGH в В19, и наоборот в В38 (сравните данные для 1:2 суспензий на рис. 5 и 6).

Результаты экспериментов при 90 °С показывают, что растворение карбонатов при этой температуре характеризуется давлением газа не выше 1 бар, которое будучи в три раза ниже, чем при 120 °С, согласуется с давлением CO_2 около 1 бар, зафиксированным в эксперименте в массиве Callovo-Oxfordian глин в подземной лаборатории в Бур (Франция) вследствие растворения кальцита при 85 °С [23]. Снижение давления газа при 90 °С по сравнению с 120 °С может быть объяснено снижением скорости образования CO_2 , как показано для 1:1 суспензий бентонита FEVEX и дистиллированной воды при 20, 50 и 95 °С [1]. Похожее заключение может быть сделано из сравнения скорости образования CO_2 в 3,5 см³/кг бентонита в день при 95 °С [1] и в 3200 см³/кг глины в день при 200 °С [22].

Эксперимент с пробой бентонита В19, в которой карбонаты должны были быть удалены натрий-ацетатным — уксусно-кислотным методом, подтвердил, что давление газа в дополнение к давлению водяного пара в растворах VGH и ОРА вызвано преимущественно, если не полностью, растворением карбонатов (рис. 5). Однако давление газа в этом эксперименте было выше, чем давление пара в растворе ОРА, и газовое пространство все еще содержало 0,72 мл CO_2 (вместе с объемом H_2 0,23 мл, который согласуется с объемом 0,21 мл H_2 при 120 °С в табл. 4),

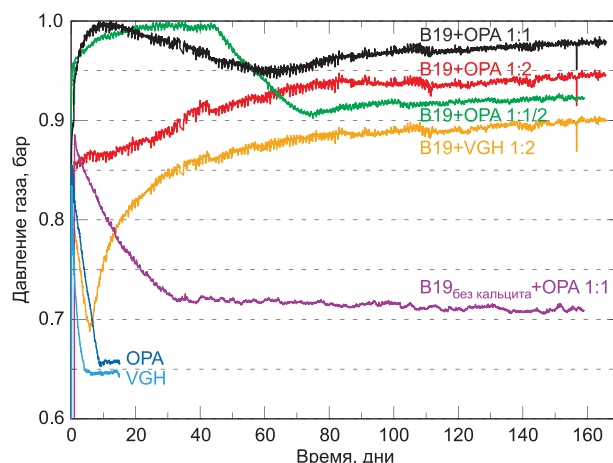


Рис. 5. Изменение давление газа для 1:2, 1:1 и 1:1/2 суспензий бентонита В19 с ОРА и VGH при 90 °С

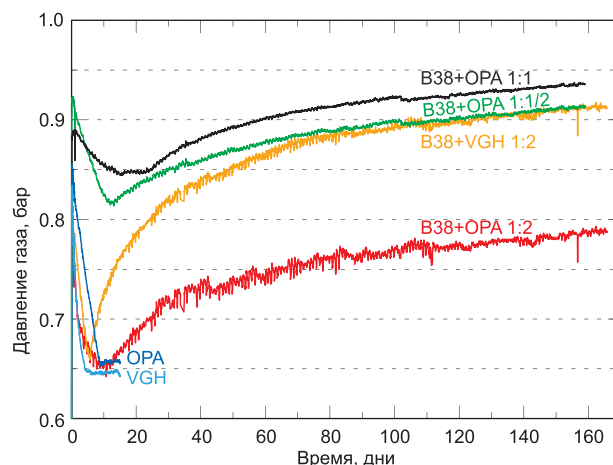


Рис. 6. Изменение давление газа для 1:2, 1:1 и 1:1/2 суспензий бентонита В38 с ОРА и VGH при 90 °С

что указывает либо на неполное удаление карбонатов из изучаемого образца, либо на то, что, помимо растворения карбонатов, в бентоните В19 может присутствовать иной небольшой источник CO_2 .

На основании результатов экспериментов при 90 °С может быть сделано четвертое наблюдение — снижение соотношения масс бентонита и раствора в суспензиях может вызвать увеличение дополнительного давления газа. Это наиболее отчетливо видно из увеличения дополнительного давления газа для 1:1 суспензии В38 (и менее отчетливо для В19) по сравнению с суспензией 1:2, несмотря на соответствующее более чем двукратное увеличение объема газового пространства (рис. 5 и 6). Дальнейшее снижение соотношения масс бентонита и раствора до 1:1/2, сопровождающееся дальнейшим увеличением объема газового пространства, ведет, однако, к уменьшению дополнительного давления газа.

Заключение

До настоящего времени анализы безопасности ПГЗРО исходили из того, что кальцит и другие карбонатные минералы становятся более стабильными и осаждаются при повышенных температурах, как обсуждается, например, в [24, 25]. Настоящая работа показывает, что это предположение неверно для карбонатных минералов в бентонитах, возможно, из-за взаимодействия между карбонатами и глинистыми минералами. В проведенных экспериментах были зафиксированы растворение карбонатов с последующим газообразованием и связанная с этим потеря до 1,7 и 2,1% массы бентонита в год при 90 и 120 °С соответственно и потеря по меньшей мере 0,2% массы бентонита в год при 25 °С. Кроме того, было показано образование CO_2 и увеличение парциального давления CO_2 до 2 бар вследствие контакта бентонитов как с раствором с высоким содержанием (VGH), так и намного менее соленым раствором (OPA) при 90 и 120 °С.

Исходя из этих наблюдений было сформулировано несколько открытых вопросов, ответы на которые смогут углубить понимание обнаруженной нетривиальной зависимости растворения карбонатов и образования CO_2 от вида бентонита, состава раствора и соотношения масс бентонита и раствора. Наиболее важным представляется выяснение того, какие некарбонатные минералы и каким образом влияют на растворение карбонатов и образование CO_2 в бентонитах, а также того, может ли обнаруженная зависимость газообразования от вида бентонита быть обусловлена возможной различной реактивностью карбонатов в различных бентонитах.

В работе [14] было предположено, что растворение карбонатов в соответствии с механизмом взаимодействия между карбонатами и глинами обусловлено либо гидролизом силикатов, либо кислотами, образованными из органики в процессе тепловой рекуперации. В отношении гидролиза силикатов в работе [15] была высказана гипотеза, что с увеличением температуры силикаты имеют тенденцию к сосуществованию с растворами, требующими более высокой активности иона водорода при данном содержании, что ведет к растворению кальцита в соответствии с реакцией $\text{CaCO}_{3(s)} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}$. Эта реакция является ответственной за буферный потенциал бентонитов, который стабилизирует pH порового раствора в нейтральном или в легкощелочном-щелочном диапазоне. Уравнение реакции

указывает, однако, и на то, что достаточно высокое увеличение парциального давления CO_2 может воспрепятствовать растворению кальцита и таким образом буферный потенциал бентонитов может быть аннулирован.

Как раз это и было зафиксировано в вышеупомянутом эксперименте в подземной лаборатории в Бур (Франция) вследствие увеличения парциального давления CO_2 до 1 бар по причине растворения карбонатов в глине при 85 °С [23]. После этого, pH раствора в контакте с глиной уменьшился в течение 200 дней из-за окисления пирита в глине от исходного значения 7,2 до 4,5. Поскольку скорость коррозии металлических контейнеров с радиоактивными отходами значительно увеличивается в кислой среде, должны быть предусмотрены меры предосторожности в концепциях захоронения в глинах, чтобы предотвратить такое уменьшение pH (что в действительности и было сделано после этого наблюдения во французской концепции захоронения [23]). Увеличение давления газа из-за образования CO_2 и модификация механических свойств из-за потери карбонатных минералов в барьерах, основанных на глинах, в ближнем поле ПГЗРО являются двумя другими потенциально важными аспектами безопасности, связанными с растворением карбонатов. Это иллюстрирует необходимость углубленного понимания механизма образования CO_2 в глинах.

Благодарность

Настоящая работа была профинансирована Федеральным министерством экономики и энергетики ФРГ (BMWi) (код финансовой поддержки 02 E 11344A проекта Umwandlungsmechanismen in Bentonitbarrieren). Бентониты для проведения экспериментов были предоставлены Штефаном Кауфхольдом (BGR, Ганновер). Экспериментальные результаты были получены благодаря умелой поддержке сотрудников геохимической и геотехнической лаборатории GRS Увэ Хертэса (реакционные сосуды, давление газа, массовая доля карбонатов), Вероники Праузэ (растворы и твердые вещества), а также Фелиции Гарбэ и Сабины Кранц (анализы газа).

Список литературы

1. Jockwer N., Wiczorek K. Investigations on gas generation, release, and migration in the frame of FEBEX. Report GRS-243, GRS, Braunschweig, 2008, 79 p.
2. Jobmann M., Bebiolka A., Burlaka V., Herold P., Jahn S., Lommerzheim A., Maßmann J., Meleshyn A.,

- Mrugalla S., Reinhold K., Rübeler A., Stark L., Ziefle G.* Safety assessment methodology for a German high-level waste repository in clay formations // *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*. 2017. Vol. 9. Pp. 856–876.
3. *Kaufhold S., Hein M., Dohrmann R., Ufer K.* Quantification of the mineralogical composition of clays using FTIR spectroscopy // *Vibrational Spectroscopy*. 2012. Vol. 59. Pp. 29–39.
4. *Kaufhold S., Plötze M., Klinkenberg M., Dohrmann R.* Density and porosity of bentonites // *Journal of porous materials*. 2013. Vol. 20. Pp. 191–208.
5. *Phillips S. L., Igbene A., Fair J. A., Ozbek H., Tavana M.* Technical databook for geothermal energy utilization. Report No. LBL-12810, Lawrence Berkeley Lab., CA (USA), 1981, 46 p.
6. *Tributh H., Lagaly G.* Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. I. Aufbereitung der Proben im Labor // *GIT-Fachzeitschrift für das Laboratorium*. 1986. Vol. 30. Pp. 524–529.
7. *Müller G., Gastner M.* The “Karbonat-Bombe”, a simple device for the determination of carbonate content in sediment, soils, and other materials // *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte*. 1971. Vol. 10. Pp. 466–469.
8. *Klosa D.* Eine rechnergestützte Methode zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes in Sedimenten und Böden // *Z. angew. Geol.* 1994. Vol. 40. Pp. 18–21.
9. *Birch G. F.* The Karbonat-Bombe: a precise, rapid and cheap instrument for determining calcium carbonate in sediments and rocks // *Transactions of the Geological Society of South Africa*. 1981. Vol. 84. Pp. 199–203.
10. *Yau Y.-C., Peacor D. R., Essene E. J., Lee J. H., Kuo L.-C., Cosca M. A.* Hydrothermal treatment of smectite, illite, and basalt to 460 °C; comparison of natural with hydrothermally formed clay minerals // *Clays and Clay Minerals*. 1987. Vol. 35. Pp. 241–250.
11. *Filipská P., Zeman J., Všianský D., Honty M., Škoda R.* Key processes of long-term bentonite-water interaction at 90 °C: mineralogical and chemical transformations // *Applied Clay Science*. 2017. Vol. 150. Pp. 234–243.
12. *Fabuss B. M., Korosi A.* Properties of sea water and solutions containing sodium chloride, potassium chloride, sodium sulfate and magnesium sulfate. Research and development progress report no. 384, U.S. Department of the Interior, Office of Saline Water, Washington D.C., 1968, 134 p.
13. *Smith J. T., Ehrenberg S. N.* Correlation of carbon dioxide abundance with temperature in clastic hydrocarbon reservoirs: relationship to inorganic chemical equilibrium // *Marine and Petroleum Geology*. 1989. Vol. 6. Pp. 129–135.
14. *Hutcheon I., Abercrombie H. J., Krouse H. R.* Inorganic origin of carbon dioxide during low temperature thermal recovery of bitumen: chemical and isotopic evidence // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1990. Vol. 54. Pp. 165–171.
15. *Hutcheon I., Abercrombie H.* Carbon dioxide in clastic rocks and silicate hydrolysis // *Geology*. 1990. Vol. 18. Pp. 541–544.
16. *Cerioti G., Porta G. M., Geloni C., Dalla Rosa M., Guadagnini A.* Quantification of CO₂ generation in sedimentary basins through carbonate/clays reactions with uncertain thermodynamic parameters // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2017. Vol. 213. Pp. 198–215.
17. *Coudrain-Ribstein A., Gouze P., de Marsily G.* Temperature-carbon dioxide partial pressure trends in confined aquifers // *Chemical Geology*. 1998. Vol. 145. Pp. 73–89.
18. *Kaufhold S., Dohrmann R., Koch D., Houben G.* The pH of aqueous bentonite suspensions // *Clays and Clay Minerals*. 2008. Vol. 56. Pp. 338–343.
19. *Bruggeman C., de Craen M.* Boom Clay natural organic matter. Report ER-206, SCK-CEN, Mol, Belgium, 2012, 148 p.
20. *Lorant F., Largeau C., Behar F., de Cannière P.* Improved kinetic modeling of the early generation of CO₂ from the Boom Clay kerogen. Implications for simulation of CO₂ production upon disposal of high activity nuclear waste // *Organic Geochemistry*. 2008. Vol. 39. Pp. 1294–1301.
21. *Sherif E. S. M., Almajid A. A., Bairamov A. K., Al-Zahrani E. A.* comparative study on the corrosion of monel-400 in aerated and deaerated arabian gulf water and 3.5 % sodium chloride solutions // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. Vol. 7. Pp. 2796–2810.
22. *Homm K., Wehner H.* Organische Geochemie, Organische Petrographie und thermische Versuche an Tonsteinen aus der Bohrung Uthmöden 1/60. Report, BGR, Hannover, 2003, 91 p.
23. *Necib S., Linard Y., Crusset D., Michau N., Dumas S., Burger E., Romaine A., Schlegel M. L.* Corrosion at the carbon steel-clay borehole water and gas interfaces at 85 °C under anoxic and transient acidic conditions // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 111. Pp. 242–258.
24. *Wersin P., Johnson L. H., McKinley I. G.* Performance of the bentonite barrier at temperatures beyond 100 °C: a critical review // *Physics and Chemistry of the Earth*. 2007. Vol. 32. Pp. 780–788.
25. *Bradbury M. H., Berner U., Curti E., Hummel W., Kosakowski G., Thoenen T.* The long term geochemical evolution of the nearfield of the HLW repository. Technical Report 12-01, Nagra, Wettingen, Switzerland, 2014, 134 p.

Информация о авторе:

Мелешин Артур Юрьевич, д-р rerum naturalium, научный сотрудник Общества по безопасности сооружений и реакторов (ГРС) гГmbH (Теодор-Хойсс-Штрассе 4, 38122 Брауншвайг, Германия), e-mail: artur.meleshyn@grs.de.

Библиографическое описание статьи

Мелешин А. Ю. Растворение карбонатов и выделение CO₂ в бентонитах при повышенных температурах // Радиоактивные отходы. 2019. № 2 (7). С. 65—75. DOI: 10.25283/2587-9707-2019-2-65-75.

CARBONATE DISSOLUTION AND CO₂ RELEASE IN BENTONITES AT ELEVATED TEMPERATURES

Meleshyn A. Yu.

Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, Braunschweig, Germany

Article received 29 March 2019

Two series of experiments with four and 15 bentonites and two model clay porewaters with salinities of 19 g/l and 155 g/l reveal a CO₂ generation in 1:2 bentonite-porewater suspensions at 90 °C and 120 °C. Within three to 12 months, partial CO₂ pressures of up to 2 bar and CO₂ contents of ~31 to ~38 vol.% in the headspace of the batch vessels were observed which originated from the dissolution of carbonate minerals with a rate of 1.1 up to 2.1% of bentonite mass per year. An only minor CO₂ release in control batches with calcite suspensions, an absence of a correlation between the initial carbonate content and CO₂ release in bentonites, and a dependence of CO₂ release on both solution composition and bentonite identity suggest as a reason for these observations an underlying carbonate dissolution reaction involving one or more non-carbonate bentonite components.

Key words: bentonite, calcite, gas generation, engineered barriers, geological repository.

Acknowledgement

This study was funded by the Federal Ministry of Economics and Energy (BMWi) (financial support code 02 E 11344A for the project Umwandlungsmechanismen in Bentonit-barrieren). Dr. Stephan Kaufhold (BGR, Hannover) is gratefully acknowledged for providing the studied bentonites. The experimental results in this study were obtained owing to a skilful lab assistance of Uwe Hertel (batch vessels, gas pressures, and carbonate contents), Veronika Prause (solutions and solids), as well as Felicia Garbe and Sabine Kranz (gas analyses) of the geoscientific laboratory of the GRS.

References

1. Jockwer N., Wiczorek K. Investigations on gas generation, release, and migration in the frame of FEBEX. Report GRS-243, GRS, Braunschweig, 2008, 79 p.
2. Jobmann M., Bebiolka A., Burlaka V., Herold P., Jahn S., Lommerzheim A., Maßmann J., Meleshyn A., Mrugalla S., Reinhold K., Rübel A., Stark L., Ziefle G.

Safety assessment methodology for a German high-level waste repository in clay formations. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*. 2017. Vol. 9. Pp. 856—876.

3. Kaufhold, S., Hein, M., Dohrmann, R., Ufer, K. Quantification of the mineralogical composition of clays using FTIR spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*. 2012. Vol. 59. Pp. 29—39.

4. Kaufhold, S., Plötze, M., Klinkenberg, M., Dohrmann, R. Density and porosity of bentonites. *Journal of porous materials*. 2013. Vol. 20. Pp. 191—208.

5. Phillips, S. L., Igbene, A., Fair, J. A., Ozbek, H., Tavana, M. Technical databook for geothermal energy utilization. Report No. LBL-12810, Lawrence Berkeley Lab., CA (USA), 1981, 46 p.

6. Tributh, H., Lagaly, G. Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstätten-tonen. I. Aufbereitung der Proben im Labor. *GIT-Fachzeitschrift für das Laboratorium*. 1986. Vol. 30. Pp. 524—529.

7. Müller, G., Gastner, M. The “Karbonat-Bombe”, a simple device for the determination of carbonate content in sediment, soils, and other materials.

- Neues Jahrbuch für Mine-ralogie-Monatshefte*. 1971. Vol. 10, Pp. 466–469.
8. Klosa, D. Eine rechnergestützte Methode zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehal-tes in Sedi-menten und Böden. *Z. Angew. Geol.* 1994. Vol. 40, Pp. 18–21.
9. Birch, G. F. The Karbonat-Bombe: a precise, rap- id and cheap instrument for determin- ing calcium carbonate in sediments and rocks. *Transactions of the Geological Society of South Africa*. 1981. Vol. 84. Pp. 199–203.
10. Yau, Y.-C., Peacor, D. R., Essene, E. J., Lee, J. H., Kuo, L.-C., Cosca, M. A. Hydro-thermal treatment of smectite, illite, and basalt to 460 °C; comparison of natural with hydrothermally formed clay minerals. *Clays and Clay Minerals*. 1987. Vol. 35. Pp. 241–250.
11. Filipská, P., Zeman, J., Všianský, D., Honty, M., Škoda, R. Key processes of long-term bentonite-wa- ter interaction at 90 °C: mineralogical and chemical transformations. *Applied Clay Science*. 2017. Vol. 150. Pp. 234–243.
12. Fabuss, B. M., Korosi, A. Properties of sea water and solutions containing sodium chloride, potassi- um chloride, sodium sulfate and magnesium sulfate. Research and development progress report no. 384, U.S. Department of the Interior, Office of Saline Wa- ter, Washington D.C, 1968, 134 p.
13. Smith, J. T., Ehrenberg, S. N. Correlation of car- bon dioxide abundance with tempera- ture in clastic hydrocarbon reservoirs: relationship to inorganic chemical equilibrium. *Marine and Petroleum Geology*. 1989. Vol. 6. Pp. 129–135.
14. Hutcheon, I., Abercrombie, H. J., Krouse, H. R. Inorganic origin of carbon dioxide dur- ing low tem- perature thermal recovery of bitumen: chemical and isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1990. Vol. 54. Pp. 165–171.
15. Hutcheon, I., Abercrombie, H. Carbon dioxide in clastic rocks and silicate hydrolysis. *Geology*. 1990. Vol. 18. Pp. 541–544.
16. Ceriotti, G., Porta, G. M., Geloni, C., Dalla Rosa, M., Guadagnini, A. Quantification of CO₂ gen- eration in sedimentary basins through carbonate/ clays reactions with uncertain thermodynamic pa- rameters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2017. Vol. 213. Pp. 198–215.
17. Coudrain-Ribstein, A., Gouze, P., de Marsily, G. Temperature-carbon dioxide partial pressure trends in confined aquifers. *Chemical Geology*. 1998. Vol. 145, Pp. 73–89.
18. Kaufhold, S., Dohrmann, R., Koch, D., Houben, G. The pH of aqueous bentonite suspensions. *Clays and Clay Minerals*. 2008. Vol. 56, Pp. 338–343.
19. Bruggeman, C., de Craen, M. Boom Clay natural organic matter. Report ER-206, SCK-CEN, Mol, Bel- gium, 2012, 148 p.
20. Lorant, F., Largeau, C., Behar, F., de Cannière, P. Improved kinetic modeling of the early generation of CO₂ from the Boom Clay kerogen. Implications for simulation of CO₂ production upon disposal of high activity nuclear waste. *Organic Geochemistry*. 2008. Vol. 39, Pp. 1294–1301.
21. Sherif, E. S. M., Almajid, A. A., Bairamov, A. K., Al-Zahrani, E. A comparative study on the corrosion of monel-400 in aerated and deaerated arabian gulf water and 3.5% so- dium chloride solutions. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2012. Vol. 7. Pp. 2796–2810.
22. Homm, K., Wehner, H. Organische Geochemie, Organische Petrographie und ther- mische Versuche an Tonsteinen aus der Bohrung Uthmöden 1/60. Re- port, BGR, Hanno- ver, 2003, 91 p.
23. Necib, S., Linard, Y., Crusset, D., Michau, N., Dau- mas, S., Burger, E., Romaine, A., Schlegel, M. L. Cor- rosion at the carbon steel-clay borehole water and gas interfaces at 85 °C under anoxic and transient acidic conditions. *Corrosion Science*. 2016. Vol. 111, Pp. 242–258.
24. Wersin, P., Johnson, L. H., McKinley, I. G. Perfor- mance of the bentonite barrier at temperatures be- yond 100 °C: a critical review. *Physics and Chemistry of the Earth*. 2007. Vol. 32, Pp. 780–788.
25. Bradbury, M. H., Berner, U., Curti, E., Hummel, W., Kosakowski, G., Thoenen, T. The long term geo- chemical evolution of the nearfield of the HLW re- pository. Technical Report 12-01, Nagra, Wettingen, Switzerland, 2014, 134 p.

Information about the author:

Meleshyn Artur, Dr. rer. nat., researcher, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH (Theodor-Heuss-Straße 4, D-38122 Braunschweig, Germany), e-mail: artur.meleshyn@grs.de.

Bibliographic description

Meleshyn A. Yu. Carbonate Dissolution and CO₂ Release in Bentonites at Elevated Temperatures. *Radioactive Waste*, 2019, no. 2 (7), pp. 65–75. DOI: 10.25283/2587-9707-2019-2-65-75. (In Russian).