

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

Д 534

12-88-400

С.Н.Дмитриев, С.В.Шишкин, М.В.Фоменко

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ СОСТОЯНИЯ ТАЛЛИЯ
В ТЕРМАЛЬНОМ РАССОЛЕ
ПОЛУОСТРОВА ЧЕЛЕКЕН**

Направлено в журнал "Геохимия"

1988

Ранее сообщалось об обнаружении в термальных рассолах полуострова Челекен нового природного спонтанно делящегося нуклида /СДН/, относящегося, возможно, к области гипотетических сверхтяжелых элементов /СТЭ//^{1/}. Его концентрация оценена равной 10^{-16} г/г. Для идентификации /определение порядкового номера и атомной массы/ нового нуклида необходимо его концентрирование в $10^5 \div 10^6$ раз. Разработка методик химического выделения СДН требует учета возможных форм его состояния в рассоле. Определенные предположения могут быть сделаны исходя из поведения в рассолах предполагаемых аналогов СТЭ - Au, Hg, Tl, Pb, Bi. Настоящая работа посвящена изучению форм состояния таллия. Прежде чем перейти к описанию экспериментов, кратко остановимся на характеристике челекенских рассолов и литературных данных по формам состояния таллия в природных водах.

Вопросы геохимических особенностей челекенских гидротерм и форм состояния в них ряда микроэлементов /Pb, Zn, Cd, Cu, Bi/ рассмотрены в работах^{2-4/}. Отмечается, что хлоридно-натриево-кальцевые гидротермы полуострова Челекен характеризуются высокими температурами ($70 \div 90^\circ\text{C}$) и минерализацией ($180 \div 280$ г/л). Значение pH рассолов варьируется в пределах $5,8 \div 6,0$; Eh = $100 \div 200$ мВ. Рассолы залегают на глубине $400 \div 1500$ м и вскрываются буровыми скважинами /рассолы используются для промышленного получения иода и брома/. Приуроченность гидротерм к нефтегазоносным красноцветным глинам предопределяет относительно высокое содержание в них нафтеновых кислот и других органических примесей / ≈ 10 мг/л/.

Состояние таллия в природных водах рассмотрено в^{5,6/}. Авторами^{5/} на основании расчетов констант комплексообразования таллия с хлорид-ионом и изучения его поведения при сорбции анионитом, сделан вывод, что Tl в морской воде /в равновесии с атмосферным кислородом/ находится преимущественно в терхвалентном состоянии в виде комплекса TlCl_6^{3-} . В поверхностных водах отмечена возможность образования металлоорганических форм таллия, например иона диметилталлия $-(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^{1-6/}$. Попытка определения валентного состояния таллия в челекенских рассолах предпринята в работе^{7/}. На основании изучения поведения таллия в процессах сорбции на анионите и соосаждения с гидроксидом Fe (III) сделан вывод о нахождении 60% таллия в виде Tl (I) и, соответственно, 40% - в виде Tl (III). Однако ука-

занные опыты выполнены с использованием рассолов, отобранных задолго до начала постановки экспериментов и длительное время /более 1 года/ хранившихся в условиях, не исключающих контакта с кислородом воздуха. Отмеченный факт, как правомерно предположить, исходя из данных^{/5/}, мог существенно изменить соотношение валентных форм таллия в сторону $Tl(I)$. Кроме того, в цитируемой работе не исследована возможность нахождения таллия в виде металлоорганических соединений, а также в виде гидроксо соединений таллия.

В настоящей работе проведено исследование поведения таллия в рассоле в процессах ультрафильтрации, сорбции анионитом, экстракции трибутилфосфатом /ТБФ/ и диэтиловым эфиром, соосаждения с гидроксидом титана и сульфидом меди (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рабочими растворами служил рассол, отобранный на устье скв. 3-25, и модельные ему по основным макрокомпонентам $/Na^+$, Ca^{2+} , Cl^- / растворы $Tl(I)$ (50 мкг/л) и $Tl(III)$ (50 мкг/л).

В случае рассола эксперименты проводили: 1/ из исходного рассола /рН 5,7; $E_h = 170$ мВ/ - время от момента отбора пробы до окончания опыта не превышало 1 часа; 2/ из предварительно обработанного рассола /хлорирование, барботаж воздуха, ультрафиолетовое облучение/. Хлорирование проводили, пропуская газообразный хлор через пробы до насыщения /рН1, $E_h = 1000$ мВ/. Ультрафиолетовое облучение проб рассола /50 мл/ осуществляли ртутной лампой мощностью 250 Вт в течение 1 часа в кварцевых стаканах диаметром 40 мм; расстояние от лампы до поверхности рассола составляло около 20 мм. Барботаж воздуха происходил в течение суток с помощью микрокомпрессора. Условия проведения экспериментов описаны ниже.

Ультрафильтрация. 300 мл исходного рассола пропускали через мембрану /лацефан/ с диаметром пор $\leq 0,01$ мкм под давлением 4 атм, использовали ячейку диаметром 110 мм.

Сорбция. 100 мл рабочего раствора пропускали через колонку с 2,5 г анионита АВ-17 /С1-форма/ со скоростью 2,5 мл/мин. Анионит перед опытом подготавливали по методике, описанной в работе^{/8/}.

Экстракция ТБФ. 500 мл рабочего раствора встряхивали с 5 г порошка ТВЭКСа /содержание ТБФ $\approx 40\%$ / в полиэтиленовых емкостях 15 мин.

Экстракция диэтиловым эфиром. 200 мл исходного рассола встряхивали с 50 мл эфира в делительных воронках 15 мин.

Соосаждение с гидроксидами. 100 мл рабочего раствора подкисляли HCl до рН2, вводили 50 мг титана /в виде раствора $TiOCl_2$ / и прибавляли 10% раствор $NaOH$ до рН8.

Соосаждение с сульфидами. 50 мл рабочего раствора подкисляли до рН3, вводили 50 мг Cu /в виде $CuSO_4$ /, насыщали сероводородом.

Сокристаллизация с $NaCl$. 80 мл рассола упаривали до 60 мл при температуре кипения, образовавшийся осадок $NaCl$ отделяли фильтрованием. Содержание таллия в растворах определяли инверсионно-вольтамперометрическим методом /ИВА/^{/9/}. Определение выполняли на полярографе ПУ-1 с регистратором ПДП-4-002. Использовали электроды: рабочий - импрегнированный графитовый, вспомогательный - стеклоуглеродный, сравнения - хлоридсеребряный ЭВЛ-1М4. Объем электрохимической ячейки и, соответственно, анализируемой пробы составлял 40 мл. Перед анализом в пробу добавляли 0,5 мл 10^{-3} М раствора $Hg(NO_3)_2$. Мешающий анализу растворенный кислород удаляли продувкой раствора азотом. Графитовый электрод поляризовали в постоянно перемешиваемом растворе при потенциале $\phi = -1,0$ В 5 мин. Через 20 с после окончания накопления регистрировали кривую $i-\phi$ /ток - потенциал/ в интервале от -1,0 В до -0,2 В при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. После каждого измерения электрод очищали электрохимически при потенциале +0,2 В 1 мин. в перемешиваемом растворе. Концентрацию Tl определяли методом стандартных добавок^{/9/}. Перед ИВ анализом проб рассола проводили отделение мешающего определению Cd сокристаллизацией его с $NaCl$ ^{/10/}.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой серии опытов изучали электрохимическое поведение $Tl(I)$ и $Tl(III)$ в модельных растворах $NaCl$. В изученном диапазоне концентраций таллия $/5 \cdot 10^{-10} - 10^{-6}$ М/ при ИВА измерениях наблюдали линейную зависимость величины тока /мкА/ от содержания таллия /с/. При этом наклон прямых $i-c$ для $Tl(I)$ и $Tl(III)$ был равен соответственно 0,73 и 0,40 мкА/(мкг/л) /рис.1/. Величина пика тока анодного растворения /электрохимический отклик/ Tl^+ практически не зависела от рН раствора. В случае Tl^{3+} наблюдали резкое падение отклика до нуля при рН 6 /рис.2/. Исходя из вышеуказанного, анализ растворов $Tl(III)$ и хлорированного рассола проводили при рН3. Результаты ИВА анализа растворов до и после проведения кристаллизации $NaCl$ приведены в табл.1. Полученные экспериментальные данные убедительно показывают, что ни $Tl(I)$, ни $Tl(III)$ с хлоридом натрия не сокристаллизуются, т.е. использование в настоящей работе методики

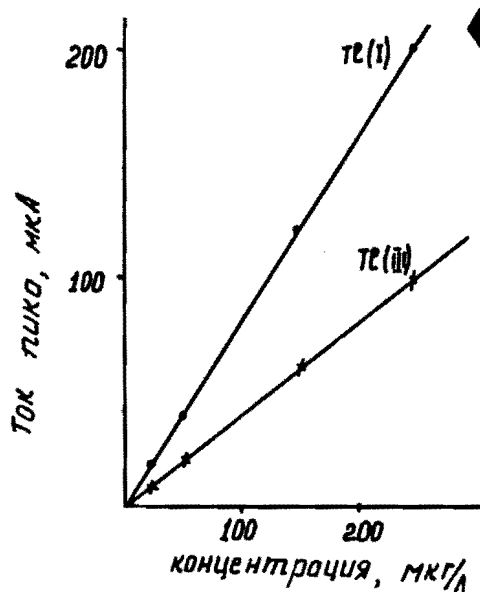


Рис.1. Зависимость величины тока от содержания таллия в растворе.

Рис.2. Зависимость величины тока от pH раствора.

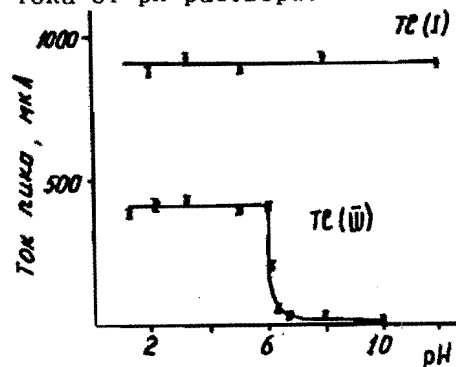


Таблица 1. Содержание таллия в растворах (мкг/л)

№ пп	Характеристика раствора	До кристаллизации с NaCl			После кристаллизации с NaCl		
		[Tl]	n*	S**	[Tl]	n*	S
1.	Модельный раствор Tl(I)	50	6	0,05	50	6	0,05
2.	Модельный раствор Tl(III)	50	6	0,05	50	6	0,05
3.	Рассол /гидразин, pH3, Eh = -120 мВ/	-	-	-	55	6	0,10
4.	Рассол /хлорирование, pH3, Eh = 1000 мВ/	-	-	-	55	6	0,10
5.	Исходный рассол /pH3/, эталонный раствор Tl(I)	-	-	-	55	6	0,10
6.	Исходный рассол /pH3/, эталонный раствор Tl(III)	-	-	-	95	4	0,15

* n - число параллельных опытов

**S - относительное стандартное отклонение

ИВА определения таллия, основанной на удалении мешающего анализу Cd сокристаллизацией его с NaCl/10/, является корректным. В качестве эталонных растворов таллия при ИВА анализе рассола в восстановительных условиях использовали раствор Tl(I),

а в окислительных - Tl(III). Содержание таллия в обоих случаях определено равным 55 мкг/л.

При ИВА анализе исходного рассола /pH3/ в качестве эталонных использовали как раствор Tl(I), так и Tl(III). При этом концентрация Tl в рассоле определена равной, соответственно, 55 и 95 мкг/л. Отметим также, что при ИВА измерениях исходного рассола /без добавок эталонных растворов таллия/ не наблюдали зависимости электрохимического отклика от pH. Совпадение результатов ИВА анализа рассолов в восстановительных и окислительных условиях, с одной стороны, и исходного рассола при эталонировании раствором Tl(I) - с другой, а также отсутствие зависимости электрохимического отклика от pH в исходном рассоле указывают на присутствие таллия в рассоле в виде Tl(I).

Известно, что поведение Tl(I) и Tl(III) в растворах /в том числе и хлоридных/ существенно различно. Из хлоридных растворов Tl(III) хорошо сорбируется анионитом/11/, коэффициент его распределения в ТБФ превышает $10^{3/12}$; Tl(III) практически на 100% осаждается гидроксидом Fe(III) и гидратированной двуокисью титана ($TiO_2 \cdot x H_2O$) при $pH \geq 8^{13}$. В свою очередь, Tl(I) в этих процессах из растворов не извлекается. Выделение Tl(I) возможно соосаждением с сульфидами, т.к. $rPP_{Tl_2S} = 20,30^{14}$. Результаты, полученные нами при изучении поведения таллия в процессах сорбции, экстракции и соосаждения, приведены в табл.2. Можно видеть, что таллий из исходного рассола /pH6, Eh = 150 мВ/ не сорбируется анионитом, не извлекается ТБФ, не соосаждается и гидроксидом Fe(III), что согласуется с поведением Tl(I) в модельном растворе и указанными выше литературными данными по поведению Tl(I) в растворах.

При хлорировании рассолов наблюдали полный, а при окислении кислородом воздуха частичный /~ 45%/ переход Tl(I) в Tl(III).

Следует отметить, что отсутствие извлечения таллия из рассола ТБФ, а также диэтиловым эфиром свидетельствует, что он в рассоле соединений с органическими примесями не образует. Однако наряду с Tl(I) в рассоле могли присутствовать электрохимически инертные /ИВА не определяемые/ формы таллия: коллоиды и псевдоколлоиды. При этом подкисление рассола до pH3 и кратковременное его хлорирование /для окисления Tl(I) до Tl(III) и УФ-облучение перед анализом могли не приводить к разрушению коллоидных частиц. В этом случае полное содержание таллия в рассоле окажется выше определенного ИВА методом значения 55 мкг/л. Для проверки этого предположения пробы в рассоле подкисляли до pH1 и 40 мин хлорировали при $t = 70^\circ C$. Содержание Tl в этих пробах также определено равным 55 мкг/л. Нельзя было исключить и обратного, а именно: определенная часть таллия в рассоле все же находится в виде коллоидов, но при подкислении

6 Таблица 2. Содержание Tl в растворах после опыта /% от исходного/

№ пп	Условия опыта	Метод выделения	Ультра-фильт-рация	Сорбция АВ 17	Экстрак. ТВФ	Экстрак. эфиром	Соосаж-дение с ГО	Соосаж-дение с MeS
1.	Исх.рассол ^{1*} рН 5,7; Eh = 170 мВ; [Tl] = 55 мкг/л		~100	~100	~100	~100	~100	< 2 ^{э*}
2.	Исходный рассол + HCl (рН I)		-	~100	~100	~100	~100	< 2
3.	Рассол + Cl ₂ (рН 2; Eh = 1000 мВ)		-	< 2	< 2	-	< 2	-
4.	Рассол - Уф-облучение /рН 2; Eh = 600 мВ/		-	< 2	< 2	-	< 2	-
5.	Рассол - воздух /рН 6; Eh = 240 мВ/		-	-	-	-	~ 55	-
6.	Модельный р-р Tl(I) ^{2*} [Tl] = 50 мкг/л		-	~100	~100	-	~100	< 2
7.	Модельный р-р Tl(III) ^{2*} [Tl] = 50 мкг/л		-	< 2	< 2	-	< 2	< 2

1* S = 0,10 (n = 6)

2* S = 0,05 (n = 6)

3* - предел обнаружения ≈ 1 мкг/л

до рН3 разрушается и переходит в Tl(I). В этом случае общее содержание таллия остается равным 55 мкг/л, но доля Tl(I) сократится. С целью проверки указанного проводили ультрафильтрацию исходного рассола мембраны с диаметром пор ≤ 0,01 мкм. Содержание Tl(I) в растворе после ультрафильтрации определено равным 55 мкг/л, что указывает на отсутствие коллоидов в рас-

соле.
Таким образом, приведенные результаты по ИВА определению таллия, а также его поведению в процессах сорбции, экстракции и соосаждения, убедительно свидетельствуют о нахождении таллия в рассоле в виде Tl(I).

Авторы признательны академику Г.Н.Флерову за помощь и руководство работой, Ю.С.Короткину и Ю.Т.Чубуркову за полезное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flerov G.N. et al. - Z.Phys., 1979, No. A292, p.43.
2. Лебедев Л.М., Никитина И.Б. - Челекенская рудообразующая система. М.: Наука, 1983.
3. Дворов В.И. Термальные воды Челекена и геохимические особенности их формирования. М.: Наука, 1975.
4. Чубурков Ю.Т. и др. ОИЯИ, P12-82-580, Дубна, 1982.
5. Batley G.E., Florence T.M. - J.Electroanal Chem., 1975, v.61, p.205.
6. Hoeflich L.K., Gale R.J., Good M.L. - Anal.Chem., 1983, v.55, p.1591.
7. Адамек А., Чубурков Ю.Т. ОИЯИ, P12-80-336, Дубна, 1980.
8. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985.
9. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980.
10. Шишкин С.В., Дмитриев С.Н. ОИЯИ, 12-87-212, Дубна, 1987.
11. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М.: Химия, 1986, с.120.
12. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973, с.255.
13. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982, с.67.
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971, с.94.

Рукопись поступила в издательский отдел
3 июня 1988 года.