



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

Д 534

12-88-401

С.Н.Дмитриев, Т.В.Шишкина, М.В.Фоменко,  
С.В.Шишкин

ФОРМЫ СОСТОЯНИЯ Au И Hg  
В ТЕРМАЛЬНЫХ РАССОЛАХ  
П/О ЧЕЛЕКЕН

Направлено в журнал "Геохимия"

1988

Основной макросостав челекенских рассолов формируется четырьмя компонентами - Na, Ca, Mg и Cl. В общем виде рассолы

имеют формулу 
$$M(180-280) = \frac{Cl(99 - 100\%)}{Na(67 - 74\%) Ca(20 - 24\%) Mg(6 - 9\%)} \quad /1/$$

где M - минерализация, г/л.

Рассолы залегают в красноцветной толще на глубине 400 ÷ 1500 м и вскрываются обсаженными буровыми скважинами, эксплуатируемыми в техногенном режиме с помощью погружных насосов (челекенские рассолы являются исходным сырьем для промышленного получения йода и брома). Температура рассола в устье скважин составляет 70 ÷ 80°С, pH 5,8 ÷ 6,0; Eh = 100 ÷ 200 мВ.

Концентрация взвешенных частиц = 150 мг/л, органических примесей = 10 мг/л. Содержание микроэлементов варьируется в пределах (мг/л): 0,1 ÷ 1,0 (Cd, Tl, As); 1 ÷ 10 (Zn, Cu, Pb); 10 ÷ 100 (Fe, Sr, I, Br) <sup>/1,2/</sup>.

Вопросам геохимических особенностей челекенских рассолов и поведению в них микроэлементов посвящен ряд оригинальных работ <sup>/3,5/</sup> и монографий <sup>/1,2/</sup>. Повышенный интерес к этим водам со стороны геологов-рудников, минералогов и геохимиков объясняется тем, что из всех современных рудообразующих гидротермальных систем рассольного типа челекенская выделяется как масштабностью рудообразования, так и многообразием минеральных форм <sup>/2/</sup>. Особое значение изучение состояния микроэлементов в этих рассолах получило в связи с обнаружением в них природного спонтанно делящегося нуклида (СДН), относящегося, возможно, к гипотетическим сверхтяжелым элементам (СТЭ) с атомным номером в области 111 ÷ 117 <sup>/6,7/</sup>. Содержание СДН в рассолах оценено в 10<sup>-16</sup> г/г. Выделение его в количествах, достаточных для идентификации (определение атомного номера и массы) ядерно-физическими методами, требует применения методик сложного многоступенчатого концентрирования. При разработке таких методик необходимо учитывать возможные формы состояния СДН в рассоле. Определенные заключения могут быть сделаны, исходя из поведения в рассолах предполагаемых аналогов СТЭ - Au, Hg, Tl, Bi, Pb.

Формы состояния Pb, Tl и Bi в челекенских рассолах рассмотрены авторами <sup>/3,5,8/</sup>. Состояние золота в рассолах практически не изучено. Определенные предположения могут быть сделаны, исходя из его поведения в морских водах, где Au находится в виде

$AuCl_2^-$  и  $Au(OH)Cl^-$ . Авторы<sup>10/</sup>, рассмотрев ряд термодинамических моделей сорбции Au тонкослойным сульфидом никеля из Zn раствора  $NaCl$ , т.е. близкого по солевого составу к рассолам, пришли к выводу, что взаимодействие Au с сульфидом удовлетворительно описывается в рамках модели обмена анионных комплексов  $Au(OH)Cl^-$  и  $Au(OH)_2^-$ . Отмечалось, что определенная часть ( $15 \div 20\%$ ) может находиться в виде коллоидов сорбционного типа.

Для ртути в челекенских рассолах по данным<sup>4/</sup> наиболее характерна степень окисления +2, а основными формами в зависимости от температуры являются  $25^\circ C - HgCl_4^{2-} (HgBr_4^{2-})$ ,  $30 \div 70^\circ C - HgCl_2 (HgBr_2)$ , выше  $70^\circ C - HgCl_3^- (HgBr_3^-)$ . К такому выводу авторы цитируемой работы пришли, изучая поведение  $^{203}Hg$  в растворах  $NaCl$  и смеси (1:1)  $NaCl -$  челекенский рассол с помощью бумажной хроматографии.

Настоящая работа посвящена изучению форм состояния золота и ртути в челекенских рассолах методами сорбции и экстракции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный рассол был отобран на п/о Челекен в устье скважины Э25. При отборе рассол фильтровали через ядерные мембраны<sup>11/</sup> с диаметром пор 0,5 мкм и подкисляли  $HCl$  до  $pH_2$ .

Рабочие растворы готовили: золота - добавлением  $^{195}Au$  (в виде  $HAuCl_4$ ), ртути -  $^{203}Hg$  (в виде  $Hg(NO_3)_2$ ) в челекенский рассол и модельный ему по основным макрокомпонентам раствор  $NaCl - CaCl_2 (pH_2)$ . В модельные растворы добавляли также "носительные" количества золота и ртути (в виде  $HAuCl_4$  и  $Hg(NO_3)_2$ ) в концентрациях, мкг/л: Au - 0,10; Hg - 0,20. Для установления изотопного равновесия перед опытом растворы выдерживали 10 суток при комнатной температуре. В качестве сорбентов использовали катионит Dowex 50 (в  $H^+$ -форме), анионит - Amberlite IRA-401 (в  $Cl^-$ -форме) и инертный полимерный носитель поролас, которые помещали в стеклянные термостатируемые колонки диаметром 8 мм и высотой 75 мм. Сорбцию проводили в динамическом режиме, пропуская по 25 мл рабочих растворов через 0,5 г ионитов (зернением  $0,3 \div 0,8$  мм) со скоростью 0,2 мл в минуту. В качестве экстрагентов использовали бензол "ЧДА", хлороформ "ЧДА", 100% трибутилфосфат "ХЧ" и 30% ТБФ в виде твердого экстрагента (ТВЭКСа). Предварительной очистки реагентов не проводили.

Экстракцию  $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$  и 100% ТБФ проводили в делительных воронках в режиме эмульгирования при соотношении водной (В) и органической (О) фаз  $O:B = 1:1$ . Время контакта фаз ( $\tau$ ) составляло  $5 \div 30$  мин. Экстракцию ТВЭКСом и сорбцию пороласом

осуществляли в статическом режиме при  $O:B = 1:5 \div 100$ ,  $\tau - 20$  мин (интенсивное перемешивание).

Сорбцию  $^{203}Hg$  ионитами и экстракцию бензолом проводили при 20, 40 и  $80^\circ C$ . Определение коэффициентов распределения ртути и золота при экстракции ТВЭКСом из модельных растворов и хлорированного рассола (Hg) и сорбции катионитом (Au) проводили в статическом режиме путем контактирования фаз в течение 4 часов (перемешивание на магнитной мешалке).

Указанные выше опыты выполняли на исходных и предварительно хлорированных ( $pH_1, Eh = 1000$  мВ) растворах.

Разрушение органических примесей в рассоле проводили:

1. УФ-облучением проб рассола (50 мл) лампой мощностью 250 Вт в течение 2 часов в кварцевых стаканах диаметром 40 мм; расстояние от лампы до поверхности раствора составляло  $\sim 20$  мм.

2. Кипячением проб рассола с  $H_2O_2 + HNO_3$  конц в течение 1 часа.

Поведение  $^{203}Hg$  и  $^{195}Au$  в опытах контролировали радиометрически. Коэффициенты распределения элементов при сорбции и экстракции рассчитывали по формуле

$$K_d = \frac{E}{100 - E} \cdot \frac{V_{вод}}{G}, \text{ мг/г,}$$

где E - степень извлечения, % от исходного;  $V_{вод}$  - объем водной фазы, мл; G - вес ионита и ТВЭКСа, г.

С целью определения содержания золота в рассолах непосредственно на месте пробоотбора проводили концентрирование в ТВЭКСе. Для перевода золота в экстрагируемую ТБФ форму пробы рассола (по 1 л) предварительно хлорировали до насыщения ( $pH_1, Eh = 1000$  мВ), после чего в раствор добавляли 10 г ТВЭКСа и контактировали фазы (интенсивное встряхивание в герметичных полиэтиленовых емкостях) 20 мин. Содержание золота в образцах ТВЭКСа определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре Perkin Elmer, аналогично описанному в<sup>12/</sup>. Для оценки содержания Hg в рассоле проводили ее концентрирование последовательным контактированием 10 г ТВЭКСа с 10 л рассола (порциями по 1 л). Время контакта в единичном опыте ( $T:Ж = 1:100$ ) составляло 20 мин. Содержание ртути в ТВЭКСе определяли  $\gamma$ -активационным методом с использованием тормозного излучения микротрона МТ-25 ЛЯР ОИЯИ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При сорбции  $^{203}Hg$  анионитом наблюдали полное ( $= 100\%$ ) ее извлечение из рабочих растворов, коэффициент распределения

Таблица 1  
Степень извлечения  $^{203}\text{Hg}$  катионитом Dowex-50 и анионитом Amberlite IRA-401

t, °C	Катионит			Анионит		
	Рассол	Рассол+Cl <sub>2</sub>	NaCl - CaCl <sub>2</sub>	Рассол	Рассол+Cl <sub>2</sub>	NaCl - CaCl <sub>2</sub>
20	95	11	10	100	100	100
40	80	10	12	100	100	100
80	50	10	10	100	100	100

Таблица 2  
Экстракция  $^{203}\text{Hg}$  (E/K<sub>d</sub>) из рассола и модельного раствора NaCl - CaCl<sub>2</sub>

Условия экстракции	Рассол	Рассол+Cl <sub>2</sub>	NaCl - CaCl <sub>2</sub>	NaCl - CaCl <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> - 20°C	O:V=1:1	40	0	-
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> - 40°C	O:V=1:1	35	0	-
CHCl <sub>3</sub>	O:V=1:1	20	0	-
ТБФ 100%	O:V=1:1	100	80/4,0	85/5,7 85/6,7
ТВЭКС 30% ТБФ				
O:V=1:5	100/-	29/2,0	26/1,8	26/1,8
O:V=1:20	100/-	10/2,2	8/1,7	-
O:V=1:100	100/≥10 <sup>4</sup>	-	-	-
Поролас O:V=100	100	8	10	-

при этом достигал значения 10<sup>4</sup>. Зависимости сорбции  $^{203}\text{Hg}$  анионитом от температуры не наблюдали.

Коэффициенты распределения  $^{203}\text{Hg}$  при сорбции катионитом составляли: из исходного рассола - 700, из предварительно хлорированного рассола и раствора NaCl - CaCl<sub>2</sub> - 6. Отмечено снижение степени извлечения  $^{203}\text{Hg}$  из исходного рассола катионитом с 95 до 50% при повышении температуры сорбции с 20 до 80°C. Пороласом ртуть из исходного рассола извлекалась на =100%; в аналогичных условиях из раствора NaCl - CaCl<sub>2</sub> и предварительно хлорированного рассола сорбция  $^{203}\text{Hg}$  не превышала 10%.

При экстракции степень извлечения  $^{203}\text{Hg}$  составляла: из исходного рассола - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> - 40%, CHCl<sub>3</sub> - 20%, ТБФ - 100% (K<sub>d</sub> ≥ 10<sup>4</sup>); из раствора NaCl - CaCl<sub>2</sub> и хлорированного рассола ртуть бензолом и хлороформом не извлекалась, а в случае ТБФ коэффициент распределения был равен 4 ÷ 6. Результаты сорбции и экстракции  $^{203}\text{Hg}$  из рабочих растворов сведены в табл.1 и 2. Для раствора NaCl - CaCl<sub>2</sub> и хлорированного рассола обсуждаемые результаты хорошо согласуются с литературными данными<sup>/13-15/</sup> по сорбции и экстракции ртути из хлоридных сред. Известно, что ртуть из галогенидных растворов извлекается ТБФ с K<sub>d</sub> = 6 ÷ 8, при этом в органическую фазу переходят нейтральные комплексы HgX<sub>2</sub><sup>0</sup> или отрицательно заряженные HgX<sub>3</sub><sup>-</sup> и HgX<sub>4</sub><sup>2-</sup> в виде комплексных кислот или солей щелочных металлов<sup>/15/</sup>. В растворе NaCl - CaCl<sub>2</sub> и хлорированном рассоле основными формами являются, по видимому, комплексы HgCl<sub>3</sub><sup>-</sup> и HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Присутствие в этих растворах хорошо экстрагируемого бензолом нейтрального комплекса HgCl<sub>2</sub><sup>0</sup> не установлено (табл.2).

В исходном рассоле поведение  $^{203}\text{Hg}$  существенно отлично. Высокие степени извлечения  $^{203}\text{Hg}$  из рассола при сорбции катионитом и инертным полимерным носителем, а также при экстракции C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и ТБФ позволяют сделать вывод о нахождении ртути в рассоле в виде соединений с органическими веществами.

Таблица 3  
Сорбция и экстракция (E/K<sub>d</sub>)  $^{195}\text{Au}$

Условия опыта	Рассол	Рассол+Cl <sub>2</sub>	NaCl - CaCl <sub>2</sub>	NaCl - CaCl <sub>2</sub> - Cl <sub>2</sub>
O:V=1:1				
CHCl <sub>3</sub> τ = 30 мин.	98	0	0	0
Поролас O:V=1:100	95	0	0	0
ТВЭКС O:V=1:100	100/≥10 <sup>4</sup>	100/≥10 <sup>4</sup>	-	100/≥10 <sup>4</sup>
Катионит Dowex-50				
(O:V=1:50)	95/≈10 <sup>3</sup>	65/90	-	55/60
Анионит Amberlite				
IRA-401				
O:V=1:1000	100/≥10 <sup>4</sup>	100/≥10 <sup>4</sup>	-	100/≥10 <sup>4</sup>

Для золота также наблюдали существенное отличие в результатах сорбции и экстракции  $^{195}\text{Au}$  из рассола, раствора  $\text{NaCl}$  -  $\text{CaCl}_2$  и хлорированного рассола (табл.3). Наиболее информативны опыты по экстракции хлороформом и сорбции катионитом и инертным носителем, в которых наблюдали  $\approx 100\%$  извлечение  $^{195}\text{Au}$  из рассола. Результаты этих экспериментов указывают, что золото, подобно ртути, находится в рассоле в виде соединений с органическими веществами. В системе рассол -  $\text{CHCl}_3$  наблюдали концентрирование  $^{195}\text{Au}$  ( $\approx 60\%$ ) на границе раздела фаз, что характерно для соединений с гуминовыми и/или фульво-кислотами<sup>/16/</sup>.

Для проверки этого в модельные растворы, содержащие  $^{195}\text{Au}$  и  $^{203}\text{Hg}$ , добавляли выделенную из почвы фракцию гуминовых кислот ( $\approx 1$  мг/л). Растворы для установления равновесия выдерживали 3 суток, после чего проводили экстракцию хлороформом и сорбцию пороласом в условиях, аналогичных описанным для рабочих растворов. Степень извлечения  $^{195}\text{Au}$  составила: поролас -  $100\%$ ,  $\text{CHCl}_3$  -  $80\%$ , из них на границе раздела фаз концентрировалась  $\approx 60\%$   $^{195}\text{Au}$ . Степень извлечения  $^{203}\text{Hg}$  составила: поролас -  $20\%$ ,  $\text{CHCl}_3$  -  $20\%$ , на границе раздела фаз ( $\text{CHCl}_3$  - р-р) концентрировалось  $\approx 10\%$   $^{203}\text{Hg}$ .

Выше указывалось, что рабочие растворы перед опытами выдерживались 10 суток. Отметим, что ряд экспериментов (экстракция  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , ТБФ (ТВЭКС) и определение при сорбции катионитом) были повторены через  $\approx 40$  дней стояния растворов. При этом полученные результаты совпадали с приведенными в табл.2 и 3. Это позволяет предположить, что указанного времени (10 суток) достаточно для установления изотопного равновесия в исследуемых растворах. В случае ртути об этом также свидетельствуют результаты определения ее содержания в рассоле с использованием предварительного концентрирования в ТВЭКСе (см.ниже).

Таким образом, изложенные выше результаты убедительно свидетельствуют о присутствии золота и ртути в рассолах п/о Челекен в виде соединений с органическими веществами. Однако состав этих соединений различен. Определение состава является сложной задачей, так как фракция органических примесей в челекенских рассолах содержит более 20 видов нафтеновых кислот и других неидентифицированных органических соединений<sup>/17/</sup>. Золото в рассоле, по-видимому, образует комплексы с гуминовыми и/или фульво-кислотами. Возможно, что Hg в рассоле (подобно природным поверхностным водам)<sup>/18/</sup> находится в виде

\* Выделение фракции гуминовых кислот проводили по методике, аналогичной<sup>/16/</sup>.

диметилртути. Однако какие либо строгие заключения могут быть сделаны лишь после постановки дополнительных экспериментов.

При хлорировании рассола наблюдается разрушение органических примесей, при этом золото и ртуть переходят в хлоридные (или бромидные) комплексы состава  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{HgCl}_3^-$  и  $\text{HgCl}_4^{2-}$ . Разрушение органических примесей проводили также УФ-облучением и кипячением проб рассола с  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{HNO}_3$ . Поведение  $^{195}\text{Au}$  и  $^{203}\text{Hg}$  при сорбции и экстракции из подготовленных таким образом проб рассола было аналогичным указанному выше для раствора  $\text{NaCl}$ - $\text{CaCl}_2$  и хлорированного рассола.

Коэффициент распределения ртути при экстракции из рассола в ТВЭКС (ТБФ) определен равным  $\geq 10^4$ . При последовательном концентрировании 10 г ТВЭКСа с 10 л рассола (в единичном опыте  $\text{O}:\text{B} = 1:100$ , общее отношение  $\text{O}:\text{B} = 1:1000$ ) можно ожидать  $90\%$  извлечения ртути. Содержание Hg в образце ТВЭКСа определено равным 2 мкг (статическая ошибка измерений ( $3\sigma$ ) составляла -  $50\%$ ), т.е. концентрацию ртути в рассоле можно оценить как  $(0,2 \pm 0,1)$  мкг/л. Это значение приближенное, т.к. выполнено лишь два параллельных опыта. Содержание золота в рассоле определено равным  $(0,010 \pm 0,002)$  мкг/л (число параллельных опытов 10, доверительная вероятность 0,95).

## ВЫВОДЫ

1. Изучено поведение  $^{195}\text{Au}$  и  $^{203}\text{Hg}$  в процессах сорбции и экстракции из термальных рассолов п/о Челекен. Показано, что ртуть и золото в челекенских рассолах находятся в виде соединений с органическими веществами.

2. Концентрация золота в рассоле определена равной  $0,010 \pm 0,002$ ; содержание ртути оценено как  $(0,2 \pm 0,1)$  мкг/л.

Авторы признательны академику Г.Н.Флерову за помощь и руководство работой, Ю.С.Короткину и В.Я.Лебедеву за полезное обсуждение рукописи, Л.П.Кулькиной и А.Г.Белову за помощь в проведении  $\gamma$ -активационного анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дворов В.И. Терминальные воды Челекена и геохимические особенности их формирования. М.: Наука, 1975.
2. Лебедев Л.М., Никитина И.В. Челекенская рудообразующая структура. М.: Недра, 1983.
3. Лебедев Л.М., Борисова Н.И., Никитина И.Б. - Геохимия, 1971, № 7, с.823.

4. Поляков Е.В., Бетенков Н.Д. - Радиохимия, 1983, т.25, в.3, с.379.
5. Чубурков Ю.Т. и др. ОИЯИ, P12-82-580, Дубна, 1982.
6. Flerov G.N. et al. - Z.Phys., 1979, No. A292, p.43.
7. Flerov G.N., Ter-Akopian G.M. - Rep.Prog.Phys., 1983, No.46, p.817.
8. Адамак А., Чубурков Ю.Т. ОИЯИ, P12-80-336, Дубна, 1980.
9. Пешевицкий Б.Н. и др. - Ж.неорган.химии, 1963, т.8, в.4, с.853.
10. Поляков Е.В., Нитсель И.Г. - Радиохимия, 1984, т.26, в.5, с.604.
11. Флеров Г.Н. - Вестник АН СССР, 1984, № 4, с.35.
12. Ломоносов И.С. и др. - Советская геология, 1986, в.8, с.86.
13. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. - Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982, с.26.
14. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М.: Химия, 1986, с.120.
15. Золотов Ю.А., Иофе Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973, с.144,230.
16. Барс Е.А., Коган С.С. Методическое руководство по исследованию органических веществ подземных вод нефтегазоносных областей. М.: Недра, 1979.
17. Ниязов А.Н. и др. - Изв.АН ТССР, сер.физ.-тех., хим. и геол.наук, 1978, в.4, с.235.
18. Florence T.M., Batley G.E. - CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1980, No.9, p.219.

Рукопись поступила в издательский отдел  
3 июня 1988 года.

Дмитриев С.Н. и др.

12-88-401

Формы состояния Au и Hg в термальных рассолах п/о Челекен

Изучено поведение  $^{195}\text{Au}$  и  $^{203}\text{Hg}$  в процессах сорбции и экстракции из термальных рассолов п/о Челекен и их модельных растворов хлоридов натрия и кальция. Опыты проведены с использованием исходных рассолов после их предварительного хлорирования, УФ-облучения и кипячения с  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ . Полученные данные указывают на существенное различие в поведении этих элементов в исходном рассоле по сравнению с модельными растворами. Поведение  $^{195}\text{Au}$  и  $^{203}\text{Hg}$  в рассоле после его предварительной обработки было аналогичным модельным растворам. Совокупность полученных результатов позволила сделать вывод о присутствии ртути и золота в челекенских рассолах в виде соединений с органическими примесями. Непосредственно на месте пробоотбора проведено концентрирование элементов в твердый экстрагент (трибутилфосфат). Анализ последнего проведен атомно-абсорбционным (золото) и  $\gamma$ -активационным методами. Концентрация золота определена равной  $(0,11 \pm 0,002)$  мкг/л, ртути  $-(0,2 \pm 0,1)$  мкг/л.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод авторов

Dmitriev S.N. et al.

12-88-401

The Speciation of Au and Hg in the Hot Brines Cheleken Peninsula

The behaviour of  $^{195}\text{Au}$  and  $^{203}\text{Hg}$  at the sorption and extraction processes was investigated both from the hot geothermal brines of Cheleken peninsula and model solutions of sodium and calcium chlorides using the natural brines after their preliminary chlorination, UV-irradiation and boiling with  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  mixture. The obtained results reflect the very different behaviour of these elements in natural brines as compared with model solutions, which disappeared after the treatment of geothermal waters. The facts, taken as a whole allow us to conclude that Au and Hg exists in Cheleken brines as the compounds with organic substances. The concentration of elements into the solid extragent (tributylphosphate, TBP) has been carried out at the place of sampling. The maintenance of the metals in TBP was monitored by the atomic absorption (Au) and  $\gamma$ -activation (Hg) technique. The obtained concentrations of Au and Hg are  $(0.011 \pm 0.002)$   $\mu\text{g/l}$  and  $(0.2 \pm 0.1)$   $\mu\text{g/l}$ .

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988