



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА

3817/2-80

11/8-80

P12-80-336

А.Адамек, Ю.Т.Чубурков

ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ ТАЛЛИЯ
В ГИДРОТЕРМАХ ЧЕЛЕКЕНА

Направлено в журнал "Геохимия"

1980

Натриево-кальциевые хлоридные рассолы полуострова Челекен /Юго-Восточный Каспий/ представляют собой металлоносные гидротермы, подобные существующим в Калифорнии и Красном море^{/1/}. В них содержится ~ 1 г/л стронция, - 0,5 г/л брома, много иода / ~ 24 мг/л/, железо, медь, мышьяк, кадмий, таллий, свинец, имеются молибден, цирконий, титан и др. Рассол характеризуется значением $E_h = 0,15$ В и $pH = 6^{/2/}$. К этим источникам проявляется все возрастающий интерес^{/3-5/}.

Показано^{/6/}, что свинец и цинк в этих водах имеют целый набор комплексных форм с хлором. Обнаружены комплексы с зарядами: 1^+ , 0 , 1^- , 2^- . Естественно, что для поливалентных элементов картина может осложняться одновременным существованием двух- и более валентных форм элемента.

Одним из таких поливалентных элементов, находящихся в рассоле в весовом количестве / ~ 0,1 мг/л/, является таллий. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал пары Tl^{3+} / Tl^{1+} равен 1,28 В. Поэтому в растворе с величиной $E_h = 0,15$ В должно преобладать одновалентное состояние таллия. Однако замечательно, что со временем при контакте с воздухом из рассола выпадает гидроокись железа / $3+$ / и с ней соосаждается таллий / $pPr_{Tl(OH)_3} = 45,2/$. Следовательно, в рассоле содержится определенная доля атомов таллия в трехвалентном состоянии. Это можно понять, если вспомнить, что устойчивость галогенидных комплексов таллия / $3+$ / велика / $pK_{TlCl_4^-} \approx 18$, $pK_{TlJ_4^-} \approx 30/$.

Целью этой работы являлась попытка определения долей атомов таллия в разных валентных состояниях в челекенском рассоле при $E_h = 0,15$ В и $pH = 6$ с помощью адсорбции таллия / $1^+, 3^+$ / на анионообменной смоле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах была определена концентрация таллия в трех видах челекенских рассолов. Во-первых, в исходном рассоле, т.е.

на устьях различных скважин и в общем коллекторе Челекенского химического завода /ЧХЗ/, собирающем воду с многих скважин. Во-вторых, в воде, насыщенной сероводородом. Третий вид раствора отбирался для анализа после выпадения из него гидроокиси железа, которая самопроизвольно образуется при окислении двухвалентного железа кислородом воздуха.

Для определения концентрации таллия применялся чувствительный метод изотопного разбавления с субстехиометрическим вытеснением ²¹¹Pb. В качестве изотопного метки использовался радиоактивный изотоп таллий-202 /T_{1/2} = 12 дней, E_γ = 440,2; 509,8; 521,5 кэВ/, который получался путем облучения двуокиси свинца потоком быстрых /650 МэВ/ протонов на синхроциклотроне ЛЯП ОИЯИ и его последующего выделения из смеси окислов с помощью термохроматографии ¹⁸.

Для анализа бралось 100-200 мл челекенской воды. В нее вносился таллий-202 /~10⁵ имп/мин./ . Затем добавлялся гидроксиламин /солянокислый/ для перевода таллия в одновалентное состояние. Раствор нагревался в течение 0,5 часов до 70°C.

Из воды при pH=12 осаждались гидроокиси щелочноземельных и других гидролизующихся металлов, которые могли бы в дальнейшем мешать экстракции таллия /1+/. При этом таллий /1+ / количественно оставался в растворе. Затем проводилась селективная экстракция таллия /среда: CN⁻, тартрат, pH > 10/ в виде таллий/1+ /дитизоната. Далее с помощью стандартного водного раствора ртути /рН=12/ проводилось субстехиометрическое вытеснение таллия из органической фазы.

Величина pH раствора ртути выбиралась в соответствии с концентрацией таллия/1+ /дитизоната /~10⁻⁵М/¹⁷. Измерялась активность водной фазы. Зная вес вытесненного таллия и долю активности, перешедшую в водную фазу, можно определить концентрацию таллия в воде.

Опыты по сорбции таллия на слабоосновной анионообменной смоле ⁵ проводились в статических условиях. Чистая смола весом 1 г помещалась в тefлоновую пробирку, куда добавлялось 10 мл челекенской воды, известное количество таллия-202 /~10⁴ имп/мин/ и 2 мл раствора окислителя /H₂O₂/ или восстановителя /гидроксиламин/. Сорбция проводилась в течение 24 часов при встряхивании на лабораторном вибраторе. В отдельных опытах по сорбции таллия и др. металлов из челекенской воды на анионит было установлено, что это время достаточно для достижения равновесия.

По окончании опыта измерялась γ-активность смолы и водной фазы. Затем вычислялись процент оставшегося в растворе таллия и коэффициенты распределения для одно- и трехвалентного таллия. Кроме того, используя содержание таллия в исходной воде, мы оценивали содержание таллия в водной фазе в мкг/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблицу сведены экспериментальные и расчетные данные. Из полученных данных следует, что у одновалентного таллия коэффициент распределения K_d = 1,3, т.е. он слабо сорбируется смолой. У трехвалентного таллия он равен ~ 1,2 · 10³.

Сорбция таллия из исходной челекенской воды составляет 40,3%. С учетом сорбции таллия /1+/, которая не равна нулю, можно записать, что доля таллия /3+ / в челекенской воде < 0,40 и соответственно доля одновалентного таллия > 0,59. С таким выводом согласуются данные, полученные в опытах, в которых концентрация таллия определялась после выпадения гидроокиси железа /скв. Г-37/. Естественно предположить, что при этом в воде остался весь одновалентный таллий, так как он не осаждается с гидроокисью железа /см. таблицу/.

Таблица

| Наименование образца или процесса | Eh /В/ | Содержание таллия в воде | | K _d мл/г | Примечания |
|---|--|--------------------------|---------|---------------------|--|
| | | мкг/л | % | | |
| * Исходная вода | 0,15 | 125±1,3 | 100 | - | * Дано среднее значение конц. Tl в рассолах на устьях скважин: Г-37, Г-16, Г-30 и в коллекторе ЧХЗ |
| Вода после осаждения гидроокиси железа /Г-37/ | - | 82±1 | 65,6 ** | - | |
| Вода после осаждения моносульфида железа/У-1/ | - | 52±1 | 58,4 ** | - | |
| Сорбция на анионите из исходной воды | 0,5 H ₂ O ₂ | 1,25 | 1,0 | 1186 | ** Приведено содержание Tl в % За |
| | 0,15 чистая вода | 74,6 | 59,7 | - | 100% принято количество Tl в исходной воде. |
| | -0,3 N ₂ H ₄ OH | 112,5 | 90 | 1,3 | |

Среди скважин, эксплуатируемых на Челекене, имеются такие, вода которых насыщена сероводородом. На одной из таких скважин /У-1/ выпадал осадок моносульфида железа ¹⁵, содержащий таллий /~ 1% по весу/.

Анализ показал, что 40% таллия все же остается в рассоле, что совпадает с долей трехвалентного таллия в исходной воде. Видимо, при столь высокой концентрации галогенидов в челекенской воде таллий /3+ / проходит сероводородный барьер. Необходимо отметить, что свинец имеет менее устойчивые галогенидные комплексы / $\beta K_{PbCl_4}^{-2} \approx 1,4/$, чем таллий /3+/. Однако его содержание в упомянутом выше моносulfиде железа составляет лишь 0,15% по весу^{/5/}, хотя концентрация свинца в воде в 10 раз больше, чем таллия. Естественно предположить, что таллий /3+/, как и свинец, остается в рассоле, а соосаждается с sulfидами таллий /1+/.

Исходя из вышесказанного можно утверждать, что в челекенской воде при $E_h = 0,15$ В и при $pH = 6$ таллий на ~60% находится в одновалентном состоянии.

В заключение авторы благодарят за интерес к работе И.Звару и Ю.С.Короткина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чубурков Ю.Т., Лебедев Л.М. Радиохимия 1974, 16, с.524.
2. Лебедев Л.М., Бугельский Ю.Б. Геол.рудн.месторождений, 1967, 3, с.82.
3. Дворов В.И. Термальные воды Челекена и геохимические особенности их формирования. Наука, Москва, 1975.
4. Flerov G.N. et al.Z.Physik, 1979, A292, с.43.
5. Чубурков Ю.Т. и др. Радиохимия 1974, 16,6, с.827.
6. Лебедев Л.М., Баранова Н.Н., Никитина И.Б. Геохимия, 1971, 7, с.823.
7. Adamek A., Chiriatev M.N. J.Radioanal. Chem. 1975,26,1,51.
8. Баяр Б. и др. Препринт ОИЯИ, P12-7164, Дубна, 1973.

Рукопись поступила в издательский отдел
6 мая 1980 года.