

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

3816/2-80

11/8-80

P12-80-340

Н.Д.Бетенеков, А.Н.Губанова, Ю.Т.Чубурков

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД
ТОНКОСЛОЙНЫМИ СУЛЬФИДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

1980

Поиск сверхтяжелых элементов /СТЭ/ с $Z = 108-116$ ведется в образцах различных минералов и в природных водах ^{/1-4/}. Из природных вод, в частности, перспективными для поиска сверхтяжелых элементов на территории СССР можно считать геотермальные воды полуострова Челекен ^{/2/}. Гидротермы полуострова Челекен характеризуются высокими температурой $/70-90^\circ\text{C}/$ и минерализацией $/260 \text{ г/л}/$, значением $\text{pH} = 5,5-6,5$ и $E_h \approx 150 \text{ мВ}$.

Извлечение элементов от осмия до полония /и тем более их сверхтяжелых аналогов/ из таких сложных по составу растворов представляет собой довольно трудную задачу. Для концентрирования тяжелых металлов и их сверхтяжелых аналогов из больших объемов гидротермальных вод в работе ^{/3/} были использованы ионообменные смолы. Низкая абсолютная величина счета спонтанного деления в полученных концентратах пока не позволила сделать окончательных выводов о природе найденного спонтанно делящегося нуклида ^{/3,4/}. Поэтому представлялось целесообразным продолжить работы по поиску более селективных к тяжелым металлам, чем ионообменные смолы, коллекторов.

Перспективными в этом отношении могут быть неорганические коллекторы, в частности, трудно растворимые сульфиды, оксигидраты, ферроцианиды, фосфаты и т.п. Известно, что тяжелые металлы /возможно, и их сверхтяжелые аналоги ^{/5/}/ образуют сульфиды с исключительно малой растворимостью ^{/6/}: $\text{Tl}_2\text{S}(20,3)$; $\text{PbS}(26,6)$; $\text{PoS}(28,3)$; $\text{Ag}_2\text{S}(49,2)$; $\text{Hg}_2\text{S}(52,4)$; $\text{PtS}(72,1)$; $\text{Sb}_2\text{S}_3(92,8)$; $\text{Bi}_2\text{S}_3(97)$. В скобках указаны величины рП. Численные значения рП для платиновых металлов и золота не представлены, однако известен ряд сульфидов, в котором в порядке убывания растворимости они расположены следующим образом: HgS , Ir_2S_3 , Rh_2S_3 , PtS_2 , OsS_2 и Au_2S_3 . Сульфид ртути взят для сравнения.

Предсказать успех концентрирования металлов, образующих более труднорастворимые сульфиды, с помощью осадка более растворимого сульфида можно на основании приведенных значений рП по правилу Гапона ^{/7/}. С учетом приведенных значений рП получаем следующий ряд сульфидов: $\text{Au}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{PtS} \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{HgS} \rightarrow \text{CuS} \rightarrow \text{Tl}_2\text{S} \rightarrow \text{PoS} \rightarrow \text{PbS} \rightarrow \text{CdS} \rightarrow \text{ZnS}$, который соответствует экспериментально определенному ряду вытеснения для сульфида цинка ^{/8/}. Видимо, можно ожидать, что при высокой концентрации в рассоле элементов ^{/2/}, не образующих

сульфиды, тонкослойные неорганические сорбенты /ТНС/ на основе сульфидов /9/ будут в противоположность ионообменным смолам /8/ значительно полнее извлекать из челекенского рассола халькофильные элементы. При планировании опытов по концентрированию тяжелых металлов в полевых условиях необходимо знать величину объема гидротермального рассола, который целесообразно пропустить через единицу веса сорбента для реализации его емкости по данному микрокомпоненту. Такая оценка удерживаемого объема (V_R) в первом приближении может быть произведена по величине коэффициента распределения / K_d , мл/г/, определенного в статических условиях: $V_R = V_{CB} + mK_d$, а при больших значениях K_d и $m=1$ $V_R = K_d$, где V_{CB} - свободный объем, m - масса сорбента.

Необходимо заметить, что значения K_d , которые могли быть получены в опытах, даже при стерической однородности сорбента представляют собой сумму коэффициентов распределения различных сорбирующихся форм микроэлемента в растворе /10/:

$$K_d = \sum_{i=1}^n K_i \phi_i = \frac{\bar{c}}{[m]}, \quad /1/$$

где ϕ_i - доля i формы в растворе, n - число сорбирующихся форм, $\bar{c} = S/(1-S)$, S - сорбция в долях единицы. $[m] = m/V$, m и V - масса сорбента и объем раствора.

В пределах точности эксперимента K_d не должно зависеть от величины $[m]$. Однако при значениях v , близких к экстремальным, точность определения K_d сильно падает. Это необходимо учитывать при выборе условий измерений коэффициентов распределения и особенно для элементов, имеющих в растворе несорбирующиеся формы.

В настоящей работе выполнены измерения величин K_d при сорбции серебра, осмия, иридия, платины, золота, ртути, таллия, свинца, висмута, полония и урана на сульфидных ТНС из челекенского рассола в статических условиях. Изучена сорбция некоторых металлов на сульфиде цинка в динамических условиях. Определена зависимость скорости сорбции золота от температуры и от некоторых других параметров челекенского рассола на сульфиде меди, кадмия и цинка. Выполнены опыты по десорбции металлов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В опытах использовались следующие радионуклиды: золото-195, серебро-110, ртуть-203 и уран-233, поставленные фирмой "Изо-

топ", а также осмий-185, платина-188,189, иридий-188,189, таллий-202, свинец-212, висмут-204 и полоний-206, полученные на циклотроне многозарядных ионов в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Для получения радионуклидов танталовая мишень облучалась ионами углерода. Тантал растворялся в смеси азотной и соляной кислот с добавлением плавиковой кислоты. Полученный раствор выпаривался досуха, осадок растворялся в 0,6 М бромистоводородной кислоте, и раствор снова упаривался. Операции растворения и выпаривания повторялись несколько раз до полного разрушения фторидов. После отделения осадка танталовой кислоты центрифугированием раствор выпаривался досуха. Сухой осадок растворялся в 1-2 мл 0,5М бромистоводородной кислоты. Для очистки от гафния и редкоземельных элементов полученный раствор пропускался через колонку с сульфокатионитом. Затем фильтрат трижды упаривался с соляной кислотой для перевода бромидов в хлориды. В стакан с сухим остатком помещался челекенский рассол. Активность количественно переходила в раствор, который при этом не менял своих значений pH и Eh . Для получения свинца-212 использовалась колонка с катионитом, насыщенным торием-232. В качестве элюента применялся 0,6М раствор бромистоводородной кислоты. Таллий-202, осмий-185, висмут-204,205 и полоний-206 выделялись из свинца, облученного протонами, или из золота, облученного углеродом, методом термохроматографии с градиентом температуры вдоль кварцевой трубки. В соответствии с зонами сорбции радионуклидов трубка разрезалась на части, которые помещались в необходимый объем геотермальной воды. Для установления равновесия изотопного обмена "меченую" воду перед опытом выдерживали в термостате при температуре 70°C в течение 30 часов. В случае работы с суммой радионуклидов для их идентификации использовался γ -спектрометр с $Ge(Li)$ -детектором.

Измерение сорбции нуклидов в статических условиях проводилось при отношении $m/V \leq 10^{-8}$ г/мл. При изучении сорбции в динамических условиях применялись термостатированные колонки /70°C/. Отношение длины слоя и его толщины было > 5 . Раствор на выходе из колонки собирался отдельными фракциями, которые поступали на измерение активности. Результаты измерения служили для получения выходных кривых в координатах: $(A_p/A_{исх}) - V$, где A_p , $A_{исх}$ - равновесная и исходная активности раствора, V - объем пропущенного через колонку раствора.

Коэффициенты распределения урана измерены с помощью α -активного изотопа урана-233. В этих опытах использовались полиэтиленовые пластинки, на поверхность которых осаждались тонкие пленки сульфидов, что позволяло проводить измерения α -активности, не опасаясь самопоглощения в слое сорбента.

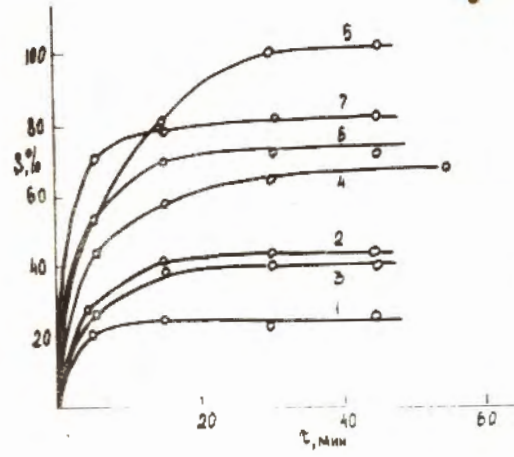


Рис.1. Сорбция золота-195 из челекенской воды. ТНС на основе сульфида кадмия /1-5/, сульфида цинка /6/ и сульфида меди /7/. 1 - $t = 23^\circ\text{C}$; 2 - $t = 70^\circ\text{C}$; 3 - $t = 90^\circ\text{C}$; 4 - $t = 70^\circ\text{C}$, добавлено 2 мл. гидроксилamina /5%/; 5 - свежееотобранная челекенская вода, $t = 70^\circ\text{C}$; 6, 7 - $t = 70^\circ\text{C}$, добавлено 2 мл. гидроксилamina /5%, $m = 100$ мг, $V = 100$ мл, носитель - целлюлоза (0,2-0,5 мм).

Изученные сорбенты представляли собой тонкие пленки сульфидов, осажденных на гранулы целлюлозы. Сульфидная пленка составляла по весу 10% от всего сорбента. Целлюлоза получалась путем кислотнo-щелочной обработки древесных опилок /11/. Изучены сульфиды меди, цинка, кадмия и свинца.

Транспортировка челекенской воды в лабораторию производилась в полиэтиленовой посуде. Значение Eh раствора при хранении увеличивалось, видимо, из-за контакта с кислородом воздуха. На устье скважин раствор имеет $Eh = 150$ мВ. Поэтому с помощью гидроксилamina значение Eh в опытах поддерживалось близким к 150 мВ. Некоторые опыты выполнены непосредственно на Челекене.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В табл.1 сведены величины K_d , полученные в статических условиях. В этих опытах время, необходимое для установления сорбционного равновесия, выбиралось исходя из результатов предварительных экспериментов. В качестве примера на рис.1 приводится

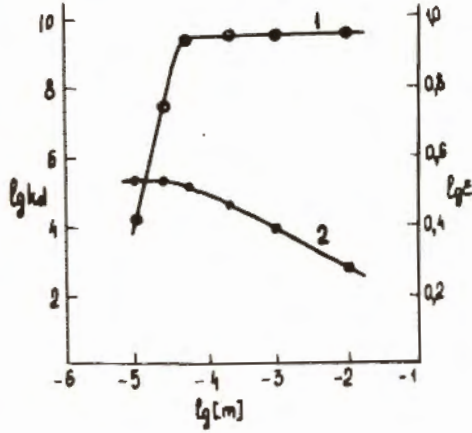


Рис.2. Сорбция золота из челекенской воды. ТНС на основе сульфида цинка. 1 - $\lg \bar{c} - \lg [m]$; 2 - $\lg k_d - \lg [m]$.

Таблица

Коэффициент распределения /мл/г/ тяжелых металлов для системы: ТНС на основе сульфидов металлов - геотермальная вода. Носитель - целлюлоза /0,2-0,5 мм/

ТНС	Условия эксперимента		Э л е м е н т ы											
	pH	Eh, мВ	°C	Ag	Os	Ir*	Pt*	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	U**
ZnS	6	+140	70	$>10^3$	$\geq 10^4$	$>10^3$	$4 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^5$	$\geq 10^4$	$4 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4	10^4	$\sim 10^2$
CdS	6	+140	70	$>10^3$	-	-	$2 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^4$	$\geq 10^4$	$5 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^3$	-	-	$\sim 10^2$
PbS	6	+140	70	$>10^3$	-	10^3	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$	10	$4 \cdot 10^2$	$\geq 10^4$	$>10^4$	-
PbS	2	+400	20	-	-	10^3	10^4	$>10^4$	-	-	-	$2 \cdot 10^4$	$>10^4$	-
CuS	6	+140	70	$>10^3$	-	-	10^4	$6 \cdot 10^5$	$\geq 10^4$	10	$7 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^3$	$>10^3$	$\sim 10^2$
CuS	2	+400	20	-	-	-	10^4	10^4	-	-	-	10^3	$>10^3$	-

* - комнатная температура,

** - пересчитаны с учетом веса целлюлозных гранул.

скорость сорбции золота-195 на сульфидах меди, цинка и кадмия. Скорость сорбции на всех сорбентах достаточно велика. Однако следует отметить, что равновесная сорбция золота зависит от величины окислительно-восстановительного потенциала раствора. На рис.2 изображены зависимости $\lg K_d - \lg[m]$ и $\lg \bar{\epsilon} - \lg[m]$. По значению $\bar{\epsilon}_{\max}$ можно заключить, что в растворе около 10% золота находится в плохо сорбируемой форме. Это можно объяснить присутствием в рассоле прочных хлоридных комплексов трехвалентного золота. Измеренная в опытах величина K_d , видимо, относится к одновалентному иону золота. Очевидно, что спад на кривой $\lg K_d - \lg[m]$ /см. рис.2/, полученный при сорбции золота, носит общий характер и обусловлен наличием несорбирующихся форм элемента, а не связан со специфичностью сорбента. Поэтому значения K_d , помещенные в табл.1, получены в области, где $\partial \lg \bar{\epsilon} / \partial \lg [m] = 1$.

По условиям опытов все величины K_d отражают, видимо, поведение сорбирующихся форм элементов и ничего не говорят об их доле. При прогнозировании процесса концентрирования СТЗ необходимо иметь уверенность, что он не будет на 100% находиться в растворе в плохо сорбирующейся форме. Оценить состояние СТЗ в растворе можно лишь имея данные о поведении их легких аналогов. Поэтому была предпринята попытка оценить долю несорбирующихся форм у изученных элементов. На рис.3,4 изображены выходные кривые при сорбции тяжелых металлов /осмий, золото, ртуть, таллий, свинец, висмут/ на сульфиде цинка в динамических условиях. На примере сорбции осмия видно, что он на 50% находится в виде плохо сорбируемой формы. Как и в случае сорбции золота, это можно объяснить, учитывая поливалентность осмия. В опытах с ртутью и висмутом присутствовало в небольших количествах /по активности ~10%/ золото. Видимо, за счет золота /см. рис.2/ наблюдается небольшой "проскок" активности уже в первых фракциях. Однако постоянство этой величины показывает, что у ртути и висмута плохо сорбируемых форм в заметном количестве нет. То же можно сказать и о свинце /см. рис.4/.

Таллий, сорбированный на сульфиде цинка, вымывается раствором, содержащим медь, лишь на 62%, а 38% не вытесняются медью. Медь согласно приведенному выше ряду сульфидов должна вытеснять одновалентный таллий. Можно предположить, что 38% таллия в рассоле имеют трехвалентное состояние. Гладкий вид кривой 1 на рис.3 означает, что таллий хорошо сорбируется сульфидом цинка в обеих формах. Однако необходимо отметить, что сульфид цинка, нанесенный на мелкодисперсный кварцевый песок, имеет малую емкость в отличие от нанесенного на целлюлозу. В опытах влияние целлюлозы на сорбцию металлов специально не изу-

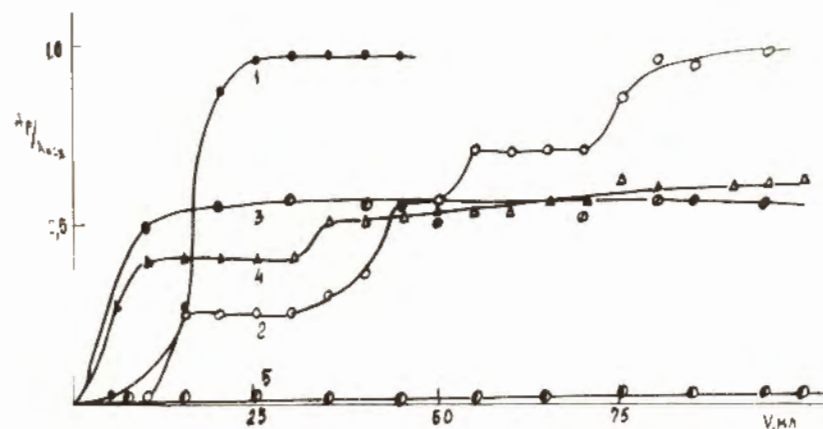
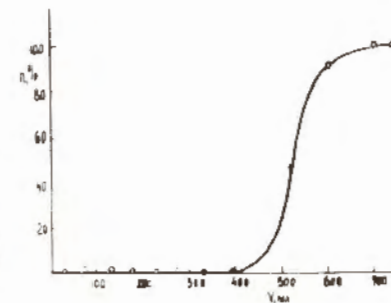


Рис.3. Сорбция тяжелых металлов сульфидом цинка в динамических условиях из геотермальной воды Челекена. 1 - Tl-202, сульфид цинка осажден на кварцевый порошок / $m=100$ мг/; 2 - Tl-202; 3 - Os-185; 4 - Hg-203, Bi-208, Au-198, сульфид цинка осажден на целлюлозу / $m=25$ мг/, $t=70^\circ\text{C}$.

Рис.4. Динамика сорбции свинца (Pb-212) из геотермальной воды сульфидом цинка; $m=100$ мг, $t=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$, $Eh=140$.



чалось. Но различный вид кривых 1 и 2 на рис.3 в какой-то мере может быть обусловлен дополнительной сорбцией таллия на целлюлозе. Это необходимо учитывать в опытах по десорбции. Предположение о процентном содержании валентных форм таллия в челекенской воде также требует дополнительной проверки.

Постоянство K_d у полония при разных значениях Eh /в отличие от золота/, видимо, можно рассматривать как указание на отсутствие несорбирующихся форм в данных условиях.

Иридий-188, платина-188 вносились в "свежую" челекенскую воду. По одному литру "меченой" воды было пропущено через колонки с 0,1 г ТНС сульфидов цинка и свинца. Отсутствие активности на выходе говорит за то, что у иридия и платины $K_d > 10^4$. Это несколько превышает значения K_d , полученные в лабораторных условиях /см. таблицу/. Расхождение этих вели-

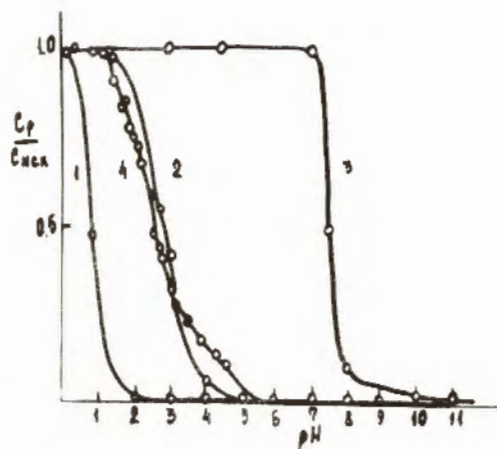


Рис. 5. Растворимость ТНС на основе сульфида цинка: 1, 2, 3 - теоретические кривые растворимости соответственно для ZnS /сфалерит, $PR = 1,6 \cdot 10^{-24}$ /г/ /, ZnS /ворцит, $PR = 2,5 \cdot 10^{-22}$ /г/ / и $Zn(OH)_2$ / $PR = 7,1 \cdot 10^{-18}$ /г/ /; 4 - экспериментальная кривая, $C_{исх.} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ мг/л.

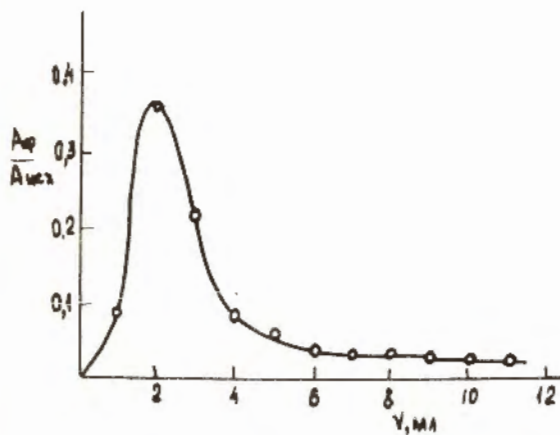


Рис. 6. Десорбция золота из колонки с ТНС на основе сульфида цинка сернокислым раствором тиомочевины, $m = 100$ мг.

чин указывает на возможность существования некоторой доли плохо сорбирующихся форм у этих элементов.

Для свинца получена выходная кривая при сорбции на ZnS /см. рис. 4/. Видно, что объем, из которого происходит насыщение 1 г ТНС свинцом (V_R), равен $5 \cdot 10^3$ мл. Эта величина совпадает с абсолютным значением K_d /см. таблицу/. Известно /8/, что 1 г анионита извлекает тяжелые металлы приблизительно из 100 мл челякенского рассола, что в 50 раз меньше/. При этом концентрация свинца на насыщенном сульфиде цинка (C_T) составляет $5 \cdot 10^{-3}$ г/г, что равно произведению $K_d C_0$, где C_0 - концентрация свинца / $\sim 10^{-8}$ мг/мл/ в рассоле.

Таким образом, измеренные значения K_d позволяют оценить величины V_R и C_T для элементов при их поглощении ТНС в полевых условиях.

Результаты опытов /см. таблицу/ в основном согласуются с представлением о существовании ряда замещения сульфидов металлов в соответствии с приведенным произведением растворимости /см. выше/.

Однако сорбция таллия, свинца, полония и урана на сульфиде меди указывает на существование дополнительных факторов, усиливающих адсорбцию этих металлов.

Методические вопросы выбора условий десорбции тяжелых металлов с тонкослойных сульфидных сорбентов рассмотрены в предыдущем сообщении. Для определения условий кислотной или щелочной регенерации сорбированных микропримесей изучена химическая устойчивость ТНС на основе сульфида цинка в растворах с различными значениями pH /рис. 5/. При сопоставлении теоретических кривых /1-3/ и экспериментальной кривой растворимости ТНС на основе сульфида цинка становится очевидным, что при осаждении пленок сульфид цинка кристаллизуется в виде вюрцита. Этот вывод следует из совпадения кривых 2 и 4 рис. 5 и подтверждается электронографическими исследованиями пленок и рентгенофазовым анализом осадков ZnS . Из рис. 5 также видно, что для десорбции сорбированных микропримесей с ТНС на основе сульфида цинка необходимо выбирать элюирующие растворы с $pH = 3$ и выше.

Исследована десорбция тяжелых металлов с ТНС на основе сульфида цинка водой, слабокислыми растворами тиомочевины и соляной кислотой /1:1/. При промывке сорбентов водой не наблюдали десорбции ни одного из изученных тяжелых металлов. Сернокислые растворы тиомочевины в условиях, в которых сульфид цинка растворяется незначительно, в статических и динамических условиях эффективно десорбируют /4-5 колоночных объема в динамических условиях/ золото /рис. 6/, серебро, ртуть. Установлено, что платиновые металлы /платина, иридий/ растворами тиомочевины не вымываются. Интерес к растворам тиомочевины как элюирующим растворам связан с тем, что из таких растворов возможно осаждение сульфидных пленок на плоские подложки для последующего измерения α -спектра сконцентрированных тяжелых металлов и их сверхтяжелых аналогов. Соляная кислота /1:1/ растворяет полностью сульфид цинка, но не вымывает серебро, золото и платиновые металлы. Для десорбции последних необходимо введение в соляную кислоту окислителей.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что ТНС на основе сульфидов металлов позволяют эффективно концентрировать тяжелые металлы от осмия до полония из геотермальных вод и осуществлять их разделение как на стадии сорбции, так и десорбции.

Авторы выражают глубокую благодарность Г.Н.Флерову и И.Зваре за постоянный интерес к работе, Ю.В.Егорову, Г.А.Китаеву и Ю.С.Короткину за ценные советы при обсуждении результатов работы, а также Б.А.Гвоздеву за помощь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флеров Г.Н. ОИЯИ, Р7-6153, Дубна, 1971.
2. Чубурков Ю.Т., Лебедев Л.М. ОИЯИ, Р13-7249, Дубна, 1973.
3. Чубурков Ю.Т. и др. ОИЯИ, Р13-7363, Дубна, 1973.
4. Флеров Г.Н. и др. ОИЯИ, Д7-11724, Дубна, 1978.
5. Келлер О.Л. "Радиохимия", 1975, 17,4, с.609-617.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд-во "Химия", М., 1971.
7. Ольшанова К.М., Копылова В.Д., Морозова Н.М. Осадочная хроматография. Изд-во АН СССР, М., 1963.
8. Jürlich E. et al. Bull.Acad.Polan. Sci.Scr.Chim., 1960, 8, 7, p.379-382.
9. Бетенеков Н.Д. и др. "Радиохимия", 1976, 18, 4, с.622-628.
10. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. Атомиздат, М., 1975.
11. Бетенеков Н.Д. и др. Межвузовский сб. №212 "Неорганические ионообменники /синтез, структура и свойства/". Изд-во Пермского университета, Пермь, 1977, с.37-44.

Рукопись поступила в издательский отдел
7 мая 1980 года.