

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

5493/82

15/4-82

P12-82-580

Ю.Т.Чубурков, Е.В.Поляков, Н.Д.Бетенеков,
Ю.С.Короткин

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ
В ЧЕЛЕКЕНСКОМ РАССОЛЕ ВИСМУТА
КАК ЛЕГКОГО АНАЛОГА СТЭ

1982

Флеровым с сотрудниками ^{1/1/} в геотермальных рассолах Челекена зарегистрирован новый спонтанно делящийся нуклид и сделано предположение о том, что он является изотопом сверхтяжелого элемента /СТЭ/ с атомным номером (Z), в области 108-116. Для разработки эффективных методов извлечения СТЭ из рассолов необходима информация о формах нахождения и миграции нового нуклида в природных условиях. Определение химических форм нахождения СТЭ в природных рассолах в настоящее время затруднено вследствие низкой активности образцов. Однако представляется полезным изучение равновесного состава химических форм легких аналогов СТЭ ^{1/2/}, чтобы накопить данные, позволяющие проводить экстраполяцию химических свойств в область СТЭ. Кроме того, такие результаты представляют интерес при исследовании миграции элементов в природе. Ранее выполнены некоторые работы в этом направлении, например ^{1/3-8/}, в которых изучено поведение Zn, Cd, Tl и Pb.

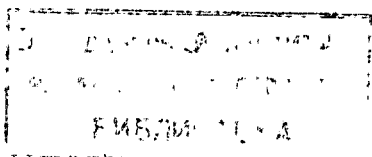
В настоящей работе предпринята попытка определения зарядов комплексов висмута, существующих в челекенском рассоле, с помощью электрофореза на бумаге и констант распределения висмута при сорбции на сульфиде меди (II).

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

а/ Определение заряда комплексов висмута

Заряд комплексов висмута измерялся с помощью электрофореза на бумаге /ватман 1/ с использованием радиоактивного изотопа висмут-207 /без носителя/. Прибор для проведения электрофореза был собран по описанию в работе ^{1/7/}. Бумажная полоска зажималась между пластинами из оргстекла, катодит и анолит отделялись через солевые мостики и промежуточные емкости. После опыта полоска накладывалась на лист универсального индикатора для проверки pH. Температура раствора поддерживалась равной 330 K с помощью воздушного охлаждения. Длительность опыта, напряжение, длина бумажной полоски и т.п. подбирались в предварительных опытах с цезием-137 и висмутом-207 в растворах хлористого натрия с концентрацией, близкой к концентрации хлоридов в челекенской воде. В соответствии с требованиями, сформулированными в работе ^{1/7/}, проверялось выполнение зависимости:

$$U_i = \ell_B \ell_i E^{-1} r^{-1},$$



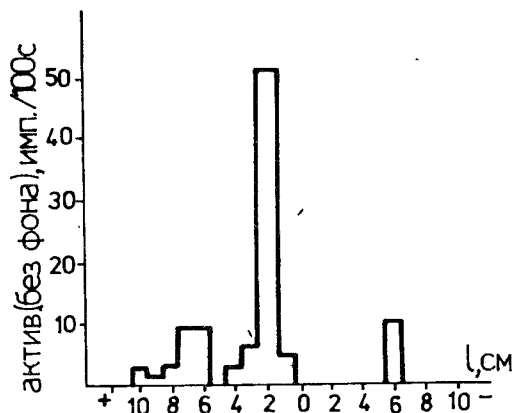


Рис.1. Пример электрофореграммы висмута в челекенской воде / ^{207}Bi внесен в рассол, в виде азотно-кислого раствора/.

где U_i - подвижность i - иона в бумаге, l_B - длина бумажной полоски, l_i - расстояние от точки старта до максимума пика активности, τ - время опыта, E - напряженность электрического поля /В/см/. На рис.1 изображена для примера электрофореграмма висмута в челекенской воде.

В экспериментах с челекенской водой в качестве рабочих варианты условия, при которых пик активности цезия-137 продвигался на $3 \pm 0,5$ см от точки старта. Согласно работе ^{8/}, было принято, что подвижности разнозаряженных комплексов висмута должны быть кратными подвижности цезия, т.е. однозарядный комплекс висмута (III) в хлоридной системе имеет длину пробега (l_i), равную ~ 3 см, двухзарядный ~ 6 см и т.д.

При работе с челекенской водой учитывалось, что на результаты исследований могут влиять устройства, выводящие воду из скважин, и способы обособления проб из естественных условий /контакт с атмосферой, материал тары и т.п./. По балансу активности было установлено, что сорбция ^{207}Bi практически отсутствует на стенках полиэтиленовых сосудов. В этих опытах использовалась челекенская вода, имевшая контакт с воздухом. Перед опытом устанавливались исходные параметры воды / $E_p = 120$ мВ, $\text{pH} = 5,4$ и температура 300 К/^{9/}. Содержание основных ионов равнялось: Na^+ $3,3$ моль/л, Cl^- $4,45$ моль/л, Br^- $7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, J^- $0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, SO_4^{2-} $3,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, HCO_3^- $0,38 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Отсюда ионная сила (μ) раствора была близка к 5.

Концентрация висмута в челекенской воде не определялась, однако, используя данные, приведенные в работе ^{1/}, можно показать, что его содержание в воде должно составлять около $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л, что гораздо меньше, чем концентрация свинца $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л и таллия $6 \cdot 10^{-7}$ моль/л/⁸. Внесение в воду радиоактивного висмута-207 в количестве $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л существенно не меняло концентрацию висмута. Для опыта бралось 10 мкл меченого челекенского рассола, содержащего активность ^{207}Bi , равную ~ 1 имп/с.

б/ Сорбция висмута на сульфиде меди (II)

Использовался свежеприготовленный и выдержанный /в течение 10 сут/ тонкослойный неорганический сорбент /ТНС/ - сульфид меди (II), полученный модифицированием гидроксида меди, нанесенного тонким слоем на гранулы /0,2-9,5/ мм целлюлозы. Эксперименты проводились в статических и динамических условиях. Температура рассола в опытах поддерживалась около 330 К. Для установления изотопного обмена раствор выдерживался в течение определенного времени. Сорбционное равновесие в системе ТНС - челекенская вода устанавливалось за 10-20 мин. Опыты в статических условиях длились 60-120 мин. Снимались зависимости $\lg \epsilon - \lg [m]$, где $\epsilon = \bar{S} / (1 - \bar{S})^{-1}$, \bar{S} - сорбция, $[m] = m \cdot v^{-1}$, m, v - масса сорбента и объем раствора. Затем рассчитывались коэффициенты распределения (Kd) по формуле ^{9/}:

$$Kd = \epsilon [m]^{-1}.$$

В динамических условиях меченая челекенская вода пропусклась через термостатированную колонку с сорбентом при температуре 330 К. На выходе отбирались аликвоты прошедшего через колонку раствора для радиометрических измерений и построения выходной кривой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Учитывая анионный состав рассола, а также величины констант диссоциации комплексов висмута с различными лигандами, можно показать, что в этих условиях основными конкурентами для комплексования висмута являются анионы: Cl^- , Br^- , J^- и OH^- . В качестве модели для расчета равновесного состава химических форм висмута (III) в челекенской воде была взята система $\text{Bi}^{3+} - \text{NaCl} - \text{NaBr} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$, близкая по составу к челекенской воде, при температуре, равной 330 К /зависимость молярных энтальпий реакции комплексообразования от температуры не учитывалась/. Ввиду отсутствия в литературе данных по иодидным комплексам висмута (III) и относительно малых, по сравнению с хлоридами и бромидными, концентраций иодид-ионов в челекенской воде, их влияние не учитывалось. Для расчетов использованы литературные данные по константам диссоциации комплексов висмута ^{11-15/}. Т.к. для растворов с $\mu > 3$ данных недостаточно, а для значений $\mu \geq 5$ они почти отсутствуют, то расчеты носят качественный характер. На рис.2 изображены результаты, скорее говорящие о числе существующих комплексов, чем об их истинной доле в изучаемом растворе.

На рис.3-5 приведены экспериментальные данные по определению зарядов комплексов висмута с помощью электрофореза на бумаге. Из полученных данных видно, что в растворе хлористого натрия /рис.3/ и в челекенской воде /рис.4,5/ висмут (III) образует отрицательный однозарядный комплекс. Известно ^{11/}, что висмут

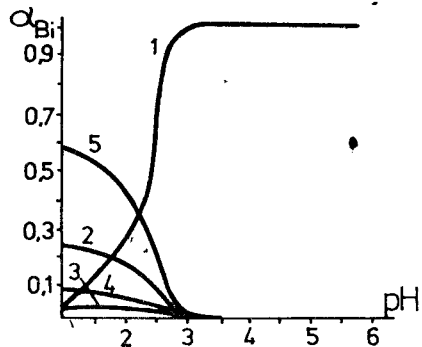


Рис.2. Распределение галогенидных комплексов в системе $\text{Bi}^{3+} - \text{NaCl}^- - \text{NaBr} - \text{H}_2\text{O}$. (α_{Bi} - доля атомов Bi, связанных в комплекс), $\mu = 3,9$, $[\text{Cl}^-] = 2,8$ моль/л, $[\text{Br}^-] = 4,83 \cdot 10^{-8}$ моль/л, $t = 320-350$ К /расчет/. 1 - BiOCl^0 ; 2 - BiCl_2^- ; 3 - BiCl_3^- ; 4 - $[\text{Na}(\text{BiCl}_5\text{Br})]^{2-}$; 5 - $[\text{Na}_2(\text{BiCl}_5\text{Br})]^-$.

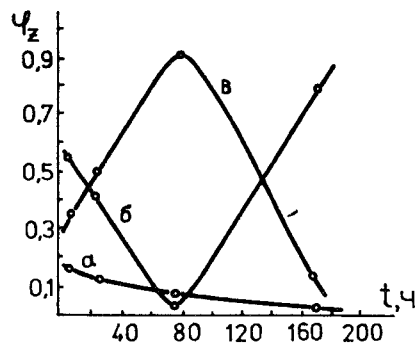


Рис.3. Распределение заряженных форм висмута в 3MNaCl с временем выдержки раствора после внесения в него ^{207}Bi в виде азотнокислого раствора. $\text{pH}=6,6$, $t=320+10/\text{К}$, $E=11$ В/см, $\tau = 25$ мин., ϕ_z - доля заряженной формы висмута. а - BiCl_2^+ ; б - BiCl_4^- ; в - BiCl_3^- .

(III) в растворе, содержащем щелочной металл, образует ассоциат с его участием, замена же хлор-иона на бром-ион практически не сказывается на устойчивости ассоциата^{/12/}, поэтому наиболее вероятно, что висмут (III) в челекенском рассоле будет находиться в виде $[\text{Na}_2(\text{BiCl}_5\text{Br})]^-$. Расчеты также предсказывают образование в этих условиях лишь одного однозарядного отрицательного комплекса $[\text{Na}_2(\text{BiCl}_5\text{Br})]^-$ /рис.2/. Для учета изотопного обмена при внесении радиоактивной метки в разных химических формах (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) нами были поставлены отдельные опыты.

В опытах с 3-молярным раствором хлористого натрия и с челекенской водой было показано, что после внесения в раствор азотнокислой соли висмута-207 долевой состав разнозаряженных форм ^{207}Bi медленно изменяется со временем. На рис.3, 4 приведены экспериментально полученные зависимости доли (ϕ_z) разнозаряженных комплексов висмута (III) от времени. В первом случае /рис.3/ видно, что если время выдержки раствора после добавления радиоактивной метки меньше 80 ч, то в растворе преобладают незаряженные комплексы висмута. Однако в дальнейшем /200 ч/ происходит образование отрицательно заряженного комплекса с зарядом, близким к единице. Во втором случае /рис.4, кривая 1/ основную долю составляет отрицательно заряженный комплекс висмута с зарядом, близким к единице. Заряд, равный - 0,7 /кривая 1,

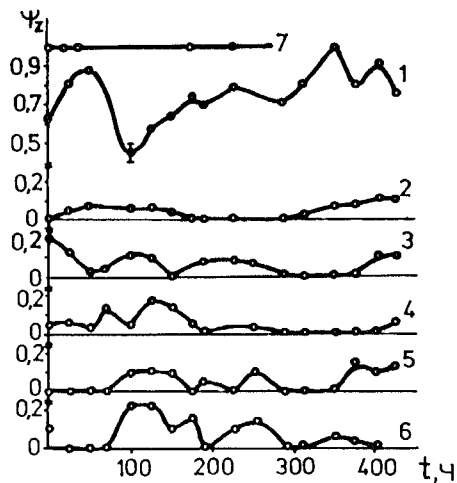


Рис.4. Распределение зарядовых форм висмута / ϕ_z - см.рис.3/ в челекенской воде с временем выдержки раствора после внесения в него ^{207}Bi : I. В виде азотнокислого раствора: 1 $Z = -0,7$; 2 - $Z = 0,0$; 3 - $Z = -2,0$; 4 - $Z = -3,0$; 5 - $Z = +1,0$; 6 - $Z = +2,0$. II. В виде солянокислого раствора: 7 - $Z = 1,0$.

рис.4/ указывает на меньшую подвижность образовавшегося в этих условиях комплекса висмута, чем при внесении отметчика в солянокислом растворе /кривая 7, рис.4/. На рис.3 и 4 отчетливо видно, что замена ионов NO_3^- на Cl^- идет медленно, и за время опыта, видимо, до конца не осуществляется. К тому же наличие в рассоле брома и иода очевидно увеличивает число метастабильных форм висмута, что влияет на вид кривой 1, рис.4. На рис.5 показана зависимость состояния висмута от pH раствора.

Переходя к результатам по сорбции висмута из челекенской воды на сульфиде меди (II), необходимо подчеркнуть, что постоянство сорбционных коэффициентов распределения /см. табл./ при изменении pH рассола говорит о неизменности сорбционного механизма взаимодействия висмута с сорбентом в изученном диапазоне значений pH. Кроме того, совпадение величин K_d , рассчитанных по результатам статических и динамических экспериментов, подтверждает представление об инертности химических форм висмута в челекенской воде /4,10,18/.

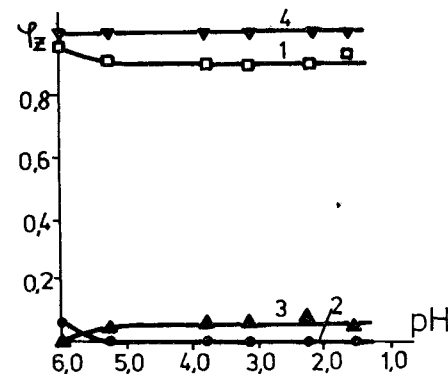


Рис.5. Распределение зарядовых форм висмута / ϕ_z - см.рис.3/ в челекенской воде в зависимости от pH /время выдержки системы равно 815 ч. После внесения ^{207}Bi : I. В виде азотнокислого раствора, 1 - $Z = -0,63$; 2 - $Z = 0,0$; 3 - $Z = +1,0$. II. В виде солянокислого раствора, 4 - $Z = -1,0$.

В опытах по сорбции висмута в динамических условиях было показано, что полное насыщение сорбента по висмуту происходит при пропускании через 75 мг сульфида меди (II) 900 мл рассола. /¹¹³меченного¹¹ ²⁰⁷Bi/.

Рентгенофлуоресцентный анализ в тонком слое показал, что концентрация висмута на сорбенте после опыта была равна $2 \cdot 10^{-6}$ г/г. В соответствии с данными значениями по Kd висмута в челекенской воде основная масса висмута сорбируется на CuS с $Kd = 2,13 \cdot 10^3$ мл/г и $Kd \geq 5 \cdot 10^4$ мл/г. Следовательно, используя данные сорбционного опыта, можно показать, что концентрация висмута лежит в пределах $1,1 \cdot 10^{-8}$ мг/л - $9,4 \cdot 10^{-8}$ мг/л. Среднее значение: $5,25 \cdot 10^{-8}$ мг/л или $2,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л, что близко к упомянутому выше значению.

Таблица

Сортовые коэффициенты (рН) распределения на сульфиде меди ²⁰⁷Bi, внесенного в рассол в виде азотнокислого раствора (Kd мл/г)

рН 5,40	3,70	1,20
-	-	$5,20 \pm 0,60 \cdot 10^2$
$1,50 \pm 0,20 \cdot 10^3$	$1,50 \pm 0,20 \cdot 10^3$	-
$2,30 \pm 0,20 \cdot 10^3$	$2,30 \pm 0,20 \cdot 10^3$	$2,30 \pm 0,20 \cdot 10^3$
$4,80 \pm 0,30 \cdot 10^3$	$4,50 \pm 0,30 \cdot 10^3$	-
$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$

Совокупность полученных данных позволяет утверждать, что висмут (III) мигрирует в водоносных горизонтах Челекена в виде сложного галогенидного комплекса с отрицательным зарядом, равным единице.

При прохождении висмутсодержащих рассолов через сульфидные месторождения /сульфидные геохимические барьеры/ концентрация висмута в рассолах, обусловленная его сорбцией на сульфидах, будет, как правило, чрезвычайно мала, что и наблюдается в челекенских рассолах.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить члена-корреспондента АН ЧССР И.И.Звару за интерес к работе и полезное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flerov G.N. et al. Z.Phys., 1979, A292, p.43-48.
2. Чубурков Ю.Т. и др. ОИЯИ, P12-80-672, Дубна, 1980.
3. Лебедев Л.М. и др. "Геохимия", 1971, 7, с.823-892.

4. Бетенеков Н.Д., Губанова А.Н., Чубурков Ю.Т. ОИЯИ, P12-80-340, Дубна, 1980.
5. Адамек А., Чубурков Ю.Т. ОИЯИ, P12-80-336, Дубна, 1980.
6. Чубурков Ю.Т. "Радиохимия", 1974, 16, 6, с.827.
7. Ледерер М. Введение в электрофорез на бумаге. ИЛ, М., 1957, с.29-31.
8. Степанов А.В., Корчемная В.К. Электромиграционный метод в неорганическом анализе. "Химия", М., 1979, с.33-37.
9. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. Атомиздат, М., 1975, с.25-30.
10. Миронов В.Е. и др. ЖНХ, 1963, VIII, вып.10, с.2313-2322.
11. Федеров В.А., Калош Т.Н., Шмидько Л.Н. Координационная химия, 1976, 2,11, с.1458-1461.
12. Недуз А.М., Фридман А.Я., Лавров О.Ю. Координационная химия, 1975, 1, с.505.
13. Антонович В.П. и др. ЖНХ, 1975, 20, 11, с.2968-2974.
14. Васильев В.П., Гречина Н.К. ЖНХ, 1967, 12, с.1372-1380.
15. Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Медведев В.П. В сб.: "Неорганические ионообменники". Изд-во Пермского ун-та, Пермь, 1977, с.37-44.

Рукопись поступила в издательский отдел
2 августа 1982 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

D13-11182	Труды IX Международного симпозиума по ядерной электронике. Варна, 1977.	5 р. 00 к.
D17-11490	Труды Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1977.	6 р. 00 к.
D6-11574	Сборник аннотаций XV совещания по ядерной спектроскопии и теории ядра. Дубна, 1978.	2 р. 50 к.
D3-11787	Труды III Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1978.	3 р. 00 к.
D13-11807	Труды III Международного совещания по пропорциональным и дрейфовым камерам. Дубна, 1978.	6 р. 00 к.
	Труды VI Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1978 /2 тома/	7 р. 40 к.
D1,2-12036	Труды V Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1978	5 р. 00 к.
D1,2-12450	Труды XII Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Приморско, НРБ, 1978.	3 р. 00 к.
	Труды VII Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц, Дубна, 1980 /2 тома/	8 р. 00 к.
D11-80-13	Труды рабочего совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике, Дубна, 1979	3 р. 50 к.
D4-80-271	Труды Международной конференции по проблемам нескольких тел в ядерной физике. Дубна, 1979.	3 р. 00 к.
D4-80-385	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1980.	5 р. 00 к.
D2-81-543	Труды VI Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1981	2 р. 50 к.
D10,11-81-622	Труды Международного совещания по проблемам математического моделирования в ядерно-физических исследованиях. Дубна, 1980	2 р. 50 к.
D1,2-81-728	Труды VI Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 60 к.
D17-81-758	Труды II Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1981.	5 р. 40 к.
D1,2-82-27	Труды Международного симпозиума по поляризационным явлениям в физике высоких энергий. Дубна, 1981.	* 3 р. 20 к.
P18-82-117	Труды IV совещания по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981.	3 р. 80 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

Чубурков Ю.Т. и др. P12-82-580
Изучение форм нахождения в челекенском рассоле висмута как легкого аналога СТЭ

С помощью электрофореза на бумаге измерен заряд комплекса висмута в челекенской воде, который оказался равным минус единице. Высказано предположение о существовании в этих условиях комплекса висмута вида $[\text{Na}_2(\text{BiCl}_5\text{Br})]^-$.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1982

Chuburkov Yu.T. et al. P12-82-580
Investigation of Forms of Locating in Cheleken's Brine of Bismuth as a Light Analogue of SHE

By means of electrophoresis on paper a charge of bismuth complex in Cheleken's water is measured. It turned out to be equal to minus one. The existence under these conditions of bismuth complex of $[\text{Na}_2(\text{BiCl}_5\text{Br})]^-$ type is assumed.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1982

Перевод О.С.Виноградовой.