

Н  
О  
Li  
Mg  
Sn



РОССИЙСКАЯ  
АКАДЕМИЯ  
НАУК.  
УРАЛЬСКОЕ  
ОТДЕЛЕНИЕ.

Е.В. ПОЛЯКОВ

РЕАКЦИИ  
ИОННО-КОЛЛОИДНЫХ  
ФОРМ  
МИКРОКОМПОНЕНТОВ  
И РАДИОНУКЛИДОВ  
В ВОДНЫХ  
РАСТВОРАХ

Zr

ЕКАТЕРИНБУРГ 2003

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Е.В. Поляков

**РЕАКЦИИ ИОННО-КОЛЛОИДНЫХ ФОРМ  
МИКРОКОМПОНЕНТОВ И РАДИОНУКЛИДОВ В ВОДНЫХ  
РАСТВОРАХ**

ЕКАТЕРИНБУРГ  
2003



**Поляков Е.В. РЕАКЦИИ ИОННО-КОЛЛОИДНЫХ ФОРМ МИКРОКОМПОНЕНТОВ И РАДИОНУКЛИДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.** Екатеринбург: УрО РАН, 2003. ISBN 5-7691-1310-3

В монографии рассмотрено современное состояние инструментальных и комбинированных методов исследования гетерогенных форм физико-химического состояния микрокомпонентов и радионуклидов в искусственных и природных водных растворах. Обсуждаются теоретические проблемы моделирования механизмов гетерогенных сорбционных реакций с участием ионно-молекулярных и коллоидных форм состояния микрокомпонентов в равновесных и неравновесных водных системах. Даны примеры использования теоретических методов моделирования неравновесного физико-химического состояния для целей описания миграционных процессов микрокомпонентов и радионуклидов в природных водоемах. Излагаются результаты исследования нового класса процессов межфазного распределения, относящегося к поведению коллоидных форм микрокомпонентов в взаимно нерастворимых жидкостях. Приводится термодинамическое обоснование явления коллоидно-химической экстракции микрокомпонентов, результаты его экспериментальной проверки и примеры использования данного явления для концентрирования коллоидных форм микрокомпонентов и радионуклидов, определения их фазовой принадлежности в природных растворах.

Монография представляет интерес для специалистов, аспирантов и студентов в области физикохимии ультраразбавленных растворов, радиохимии и радиоэкологии, геохимии. Монография написана при поддержке РФФИ, гранты 01-03-33177 и 01-03-32490.

Табл.3. Ил.101. Библ. 346 наим.

Ответственный редактор доктор химических наук,  
профессор Ю.В. Егоров

ISBN5-7691-1310-3

П  $\frac{\text{ППП} - 2002 - 83(02\text{Л})}{8\text{П}6(03)1998}$  ПВ - 2002

© Е.В. Поляков  
2003 г.  
© ИХТТ УрО РАН,  
2003 г.

# 1. ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ ФОРМ СОСТОЯНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В УЛЬТРАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.

## *1.1. Современные экспериментальные методы определения форм состояния микрокомпонентов в водных средах.*

Многолетние радиохимические и радиозэкологические исследования в России и за рубежом позволяют констатировать в настоящее время тот факт, что массоперенос искусственных радионуклидов, вследствие испытания ядерного оружия, неконтролируемого сброса радиоактивных отходов в природные водоемы, возникновения аварийных ситуаций на предприятиях ядерно-топливного цикла и ядерной энергетики стал постоянным и необратимым компонентом биосферных процессов [1,2]. Не менее важной проблемой является также самопроизвольное распространение радиоактивности в геохимическую среду в местах долговременного хранения высокоактивных радиоактивных отходов [3,4].

Среди мероприятий по охране окружающей среды от воздействия техногенной и природной радиоактивности важная роль принадлежит современным методам контроля содержания вредных радиоактивных веществ, определению источников их поступления в геосферу, оценке динамики миграции различных химических и физико-химических форм поступления радиоактивных элементов в природной среде [1,5]. Все указанные направления включают одну общую для них составляющую – проблему определения химического и фазового состава радионуклидов, а в более широком плане и сопутствующих их миграции макро- и микрокомпонентов в технологических и геохимических объектах на основе совокупности

современных методов равновесной и неравновесной термодинамики, а также экспериментальных методов, выработанных в рамках современной радиохимической науки и смежных с ней дисциплин.

Оценка воздействия радиоактивности на окружающую среду основывается на измерении величин удельной активности соответствующих радионуклидов в пробе. Поэтому, когда уровень удельной активности относительно мал (низкие и сверхнизкие активности), схемы распада радионуклидов требуют специальной пробоподготовки (измерение альфа- и бета-активности, осколков спонтанного деления, богатый радионуклидный состав аналита), неизвестны химические реакции, стабилизирующие транспорт радионуклидов в среде, то есть когда недостаточно применения инструментальных радио- и спектрометрических методов определение удельной активности проб, используют методы концентрирования. В случае химико-аналитических методов, знание о реальном физико-химическом состоянии аналита - микрокомпонента становится решающим фактором эффективности всей аналитической процедуры, так как любой метод распределения основан на межфазном взаимодействии индивидуальных химических форм микрокомпонента. В лабораторных условиях эта задача решается путем использования операций перевода аналита в требуемую химическую форму. В условиях естественной природной среды традиционный подход корректировки состояния зачастую невозможен, или малоэффективен и выбор того или иного химико-аналитического метода распределения требует предварительного исследования и определения химического и фазового состава всех форм извлекаемого микрокомпонента в исследуемой среде. Согласно [5], контроль загрязнения природной среды

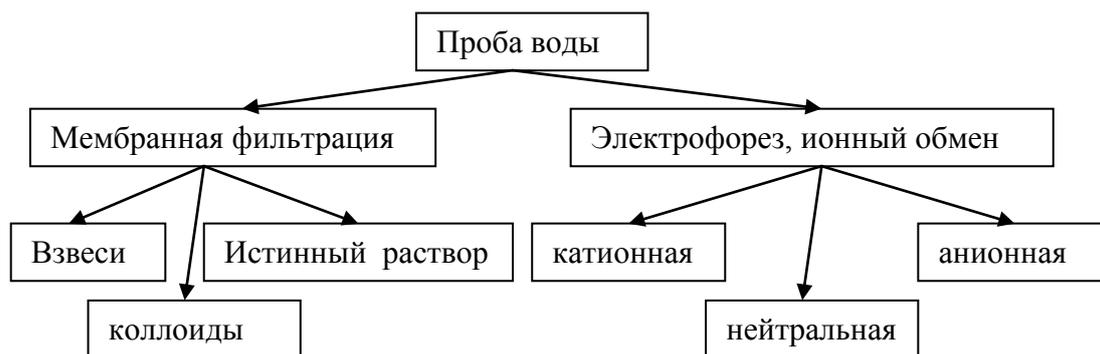
радионуклидами и прогнозирование их поведения в экосистемах наряду с аналитической информацией об их валовом содержании и распределении между отдельными фазами должен сопровождаться изучением форм их нахождения. Именно формы физико-химического состояния радионуклидов/микроэлементов определяют их миграционную способность в системе почва – вода – взвеси – поверхностные и грунтовые воды, вода – взвеси – донные отложения и др. Данный вопрос еще малоизучен из-за трудностей методического характера, которые связаны прежде всего с:

- 1) объективной сложностью физико-химических явлений, протекающих в гетерогенных косных, а тем более природных водных системах при участии радионуклидов и микрокомпонентов;
- 2) проблемами развития теоретической базы физико-химического моделирования гетерогенных сорбционных процессов, описывающих поведение неоднородного сорбата (взаимосвязанной системы ионных, молекулярных, коллоидных и взвешенных форм микрокомпонента в растворе) на основе методов распределения;
- 3) отсутствием, в отличие от классических лабораторных методов исследования состояния, адекватных, воспроизводимых и экспериментально апробированных методов определения химического и фазового состава микроэлементов в природных водных средах, нормативной базы и стандартных образцов химического состава микрокомпонентов [7-10];
- 4) необходимостью учета факторов, влияющих на нарушение равновесных и/или стационарных состояний микрокомпонентов при переносе исследуемого аналита из природной среды в лабораторные условия [1-9, 11].

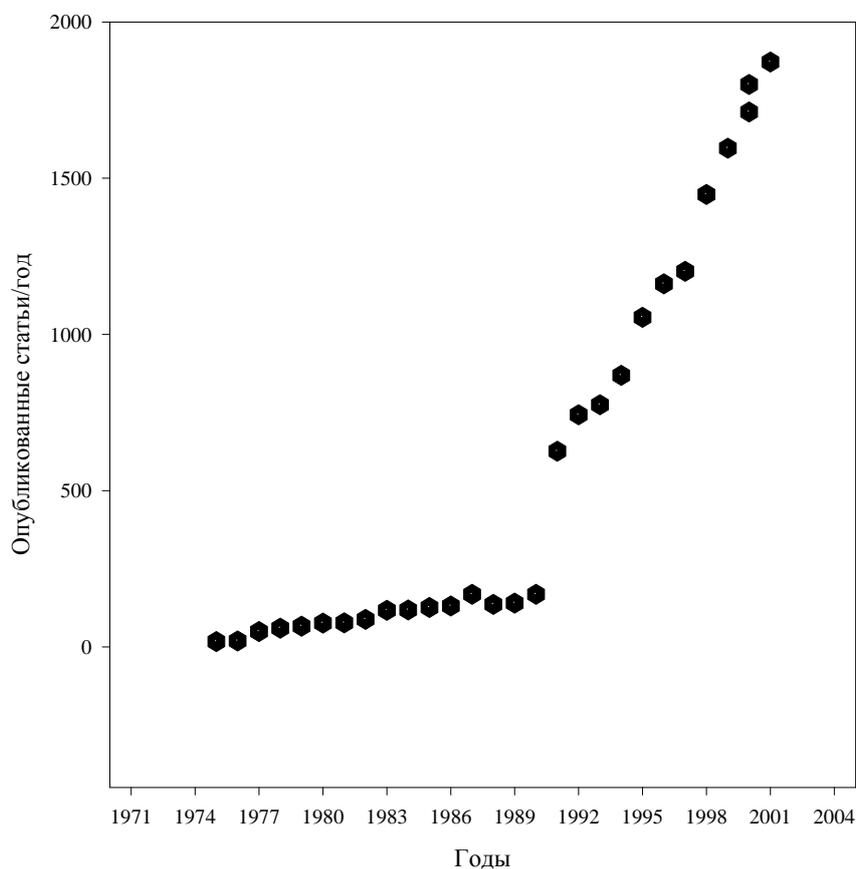
Как следует из данных литературы, отмеченные проблемы касаются не только методов радиоаналитического контроля, но

характерны для всего направления анализа состояния микроэлементов в газовой, жидкой и твердой фазах. Отмечается, что ближайшая перспектива развития химических методов анализа, ориентированных на определение физико-химического состояния элементов будет определяться усиливающимися интересами производства и/или государственного контроля в этой области, что приведет к стимулированию развития и совершенствования методов анализа состояния, обладающих наиболее оптимальными показателями экспрессности, стоимости, возможности автоматизации [12]. На первом месте, в особенности в исследовательских лабораториях, оказываются методы, основанные на совмещении колоночной хроматографии с высокопроизводительным спектрометрическим детектированием отдельных элементов и их изотопов (например масс - спектрометрия с индуктивно связанной плазмой). Эти методы рассматриваются как наиболее мощное средство анализа состояния элементов, поскольку потенциально позволяют разделять все химические формы аналита и осуществить экспрессный анализ подготовленных образцов. Вместе с тем, отмечается необходимость и возможность разработки более дешевых методов анализа состояния отдельных элементов вне рамок хроматографических процедур, за счет применения совмещенных методов селективного окисления-восстановления, соосаждения, мембранной экстракции, диализа, инверсионной вольт-амперометрии [12-18].

В работах [1,19] отмечается, что исследование состояния радионуклидов и микрокомпонентов в природных объектах тесно связано с необходимостью установления взаимосвязи между их химическим и фазовым составом с одной стороны и их взаимодействием с компонентами водных растворов и почвы с



**Рис.1.1.** Общая схема изучения форм нахождения радионуклидов и микрокомпонентов [1].

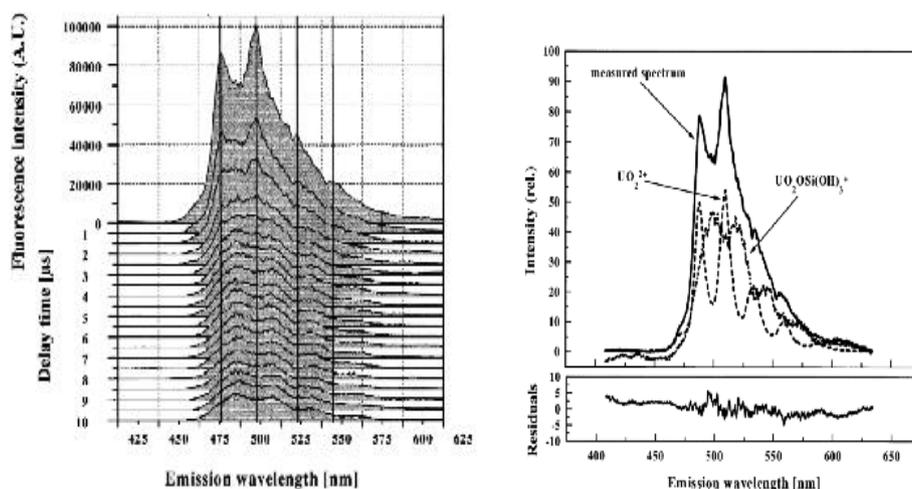


**Рис.1.2.** Результаты анализа данных Institute of Scientific Information (ISI) о статистике публикаций в мире по проблеме исследования химического состояния (speciation) неорганических веществ в растворах.

другой. Изучение связи мобильных форм микрокомпонентов в водной фазе с содержанием отдельных органических и неорганических компонентов почвы, донных отложений дает возможность последующей оценки интенсивности и направленности миграционных процессов в экосистемах, природы носителей в составе которых осуществляется миграция. При изучении форм нахождения радионуклидов как правило применяют методы селективного растворения отдельных групп соединений, анионообменной и распределительной хроматографии, ультрафильтрации, т.е. основные методы препаративной радиохимии [7, 9]. Одна из сложившаяся к настоящему времени общих схем исследования форм нахождения радионуклидов и микрокомпонентов в воде (см. рис.1.1, [1,19]) исходит из представлений о возможности совместного присутствия в пробе взвешенной, коллоидной форм микрокомпонентов и истинно растворенных форм, включая молекулярные, катионные и анионные комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами. Определение гетерогенных форм микрокомпонентов осуществляется последовательным фракционированием мембранной ультрафильтрацией (что более эффективно в сравнении с диализом [1]) пробы воды через мембраны с размером пор от 0,5 мкм до 1 нм. Исследование ионного и зарядового состава микрокомпонентов осуществляют методами электрофореза и ионообменной хроматографии после отделения фракции взвесей мембранной фильтрацией через фильтр с размером пор 0,5 мкм. Примером использования подобной схемы анализа состояния могут служить данные исследования содержания и распределения радионуклидов в воде и донных отложениях некоторых промышленных водоемов ПО «Маяк» [20,21]: методом

ультрафильтрации установлено, что радионуклиды и химические элементы присутствуют в воде в виде взвесей с размером частиц 0,5-0,1 мкм, коллоидов 0,1-0,001 мкм и в истинном растворе. Порядок величины содержания радионуклидов во взвешях ( $\text{Pu} = \text{Am} = {}^{137}\text{Cs} > {}^{90}\text{Sr}$ ) согласуется со снижением их сорбции твердой фазой, а в коллоидах ( $\text{Pu} > \text{Am} > {}^{137}\text{Cs} = {}^{90}\text{Sr}$ ) – со склонностью этих элементов к коллоидообразованию. Из данных хроматографии, электрофореза и ультрафильтрации делается вывод о большем содержании в истинном растворе  ${}^{90}\text{Sr}$  в сравнении с его стабильными элементами - аналогами.

Указанные выше методы, составляя основу физико-химического анализа состояния, далеко не исчерпывают набор современных средств исследования форм нахождения микрокомпонентов в водных растворах и на границах раздела фаз, что вызвано резким усилением интереса в начале 90-х годов исследователей во всем мире к проблеме состояния (см. рис.1.2) в связи с появлением принципиально новых инструментальных и комбинированных (hyphenated) химико-инструментальных средств многоэлементного контроля не только аналитического содержания микроэлементов в водных растворах, но и их химического, фазового состава. В связи с тем, что область применения этих новых методов в заметной степени сместилась в сферу геохимических, гидрохимических и экологических исследований, представляет интерес более детально рассмотреть литературные данные по вопросу исследования состояния, появившиеся в химической и радиохимической практике к началу 90-х годов в дополнение к традиционным методам исследования ионного и коллоидного состояния микрокомпонентов в растворах [7,9].



**Рис.1.3.** Набор TRLFS - спектров с временным разрешением (справа) и разложение спектра флюоресценции на составляющие для комплексов уранила (слева) при общей концентрации  $U(VI) - 2,3 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $Si(OH)_4 - 5,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, [22].

В области инструментальных методов определения химического состояния микрокомпонентов в растворах заметное место занимают методы лазерной флуоресцентной спектроскопии с разрешением по времени, TRLFS [22-26]. В работе [22] с помощью данного метода определено взаимодействие между ионами урана(VI) и кремнекислотой в модельных растворах перхлората натрия. В качестве основного элемента прибора используется неодимовый лазер с энергией 2,5-2,7 мДж и перестраиваемой частотой; для возбуждения флюоресценции уранил-иона выбрана длина волны 266 нм, импульсное возбуждение сигнала флюоресценции сопровождается последующим спектральным измерением изменения интенсивности сигнала в диапазоне длин волн 407,0 – 634,0 нм с дискретным сканированием по времени в интервале от 0,1 до 15 мкс. Каждый спектр из данного временного интервала усредняется по результатам измерения 100 параллельных лазерных возбуждений. Численный анализ полученных спектров флюоресценции с временным разрешением, рис.3, показывает, что

наличие красного смещения в спектре непосредственно связано с химическим взаимодействием  $UO_2^{2+}$  и  $Si(OH)_4^0$  [22]. Согласно теории формирования сигнала флуоресценции между полной амплитудой ( $A_0$ ) при  $t=0$  и амплитудами сигналов от различных комплексов ( $A_i$ ) имеет место соотношение

$$A_0 = \sum_{i=1}^{i=n} A_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}}, \quad (1.1)$$

где  $t$  и  $\tau_i$  время релаксации сигнала и время жизни  $i$ -й частицы. Анализируя спектр в соответствии с (1.1) можно определить общее число химических форм данного микрокомпонента. Как видно из рис.1.3, для уранил-силикатных комплексов характерно наличие частиц одного сорта с соотношением  $UO_2/UOOSi(OH)_5=1:0.95$ , [22]. Возможность разложения спектра флуоресценции на составляющие, рис.1.3., позволяет определять константы нестойкости комплекснепосредственно в растворе без концентрирования. Применение этого метода совместно с термодинамическим моделированием позволяет надежно идентифицировать по характеристическим спектрам флуоресценции и спектрам времени жизни ( $\tau_i$ ) состав комплексов урана, включая новые комплексы состава  $Ca_2UO_2(CO_3)_{3,aq}$ , в шахтных водах [23], состав и устойчивость комплексов трехвалентных актиноидов с природными аналогами фульва- и гуминовых кислот в модельных растворах [24,25] и термальных рассолах [26]. Подробное обсуждение теоретических основ и возможностей метода можно найти в [27]. К недавно возникшим перспективным методам инструментального

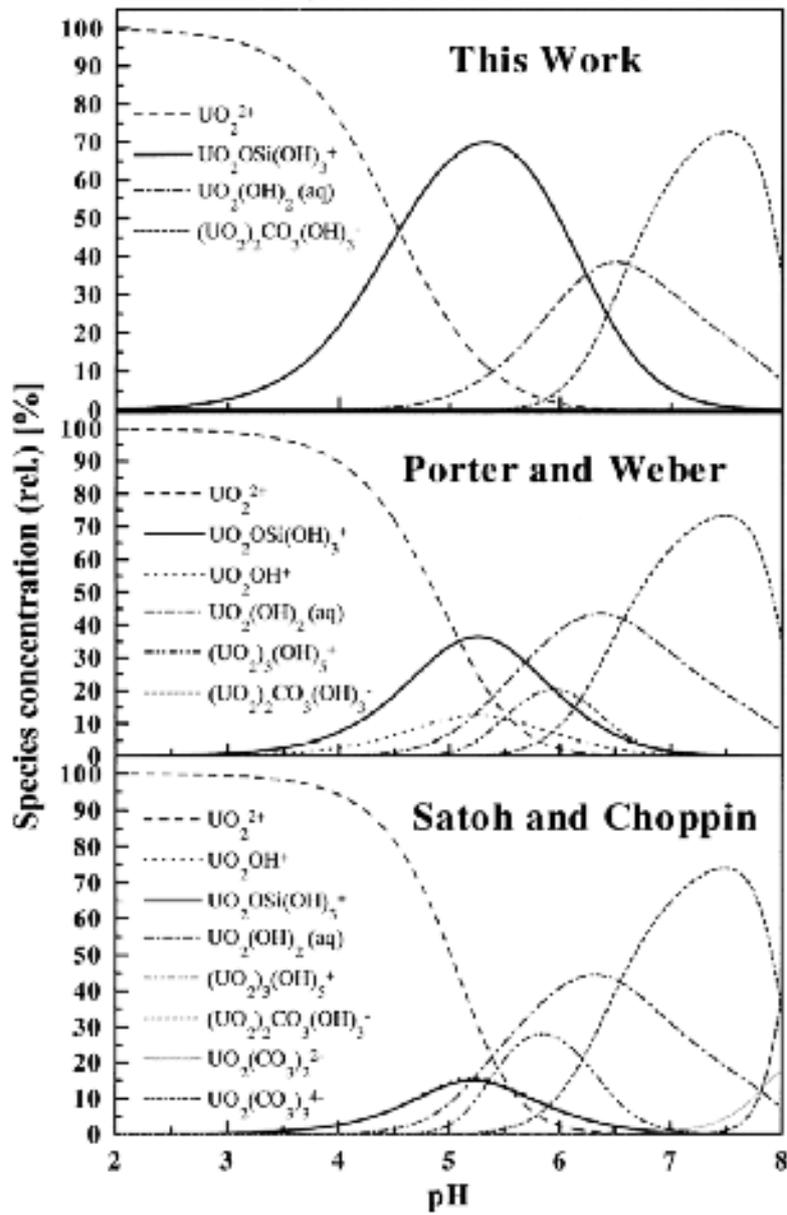
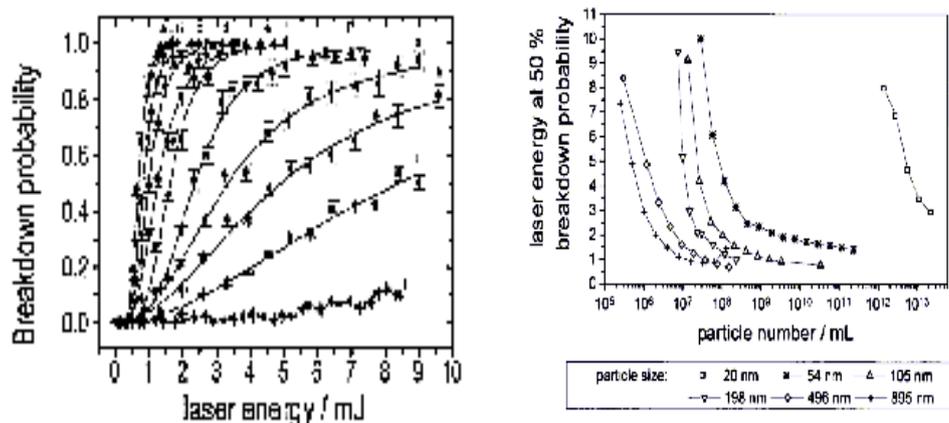


Рис.1.4. Сравнительные результаты определения состава комплексов урана методом TRLFS, [22].

исследования состояния следует отнести метод эмиссионной спектроскопии с лазерно-индуцированным пробоем (laser induced breakdown spectroscopy, LIBS [28-30]). Основу метода составляет управляемая возможность возбуждения и наблюдения



**Рис.1.5. Левый рисунок:** зависимость выхода детектируемых в деионизованной воде коллоидных частиц (в процентах от общего содержания в единице объема раствора, ось ординат) от приложенной к пробе энергии лазерного пучка (ось абсцисс). Для кривых от нижней до верхней концентрация монодисперсных частиц полистирола (1/мл) диаметром 495 нм уменьшается от  $1.5010^{+8}$ ,  $7.5010^{+7}$ ,  $3.7510^{+7}$ ,  $1.8810^{+7}$ ,  $9.3610^{+6}$ ,  $4.6910^{+6}$ ,  $2.3410^{+6}$ ,  $1.1710^{+6}$ ,  $2.9310^{+5}$  ;

**Правый рисунок:** зависимость выхода детектируемых коллоидных частиц полистирола (в процентах от общего содержания в единице объема раствора, ось ординат) от их размера и концентрации [29].

характеристических эмиссионных спектров в плазме с температурой 25000 – 2500 К, возбуждаемой сфокусированным на исследуемый раствор импульсным лазерным пучком с удельной энергией  $10^{15}$  Вт/см<sup>2</sup>, создающим в фокальной плоскости электростатическое поле до  $10^{11}$  В/см [28]. После спада температуры плазмы и уменьшения интенсивности непрерывного эмиссионного спектра микропробы исследуемого образца, в общем спектре появляются

характеристические эмиссионные линии элементов, которые детектируются методами эмиссионной спектроскопии. В этом варианте эмиссионная спектроскопия с лазерным возбуждением традиционно используется для элементного анализа твердых образцов (сплавов, минералов, изделий микроэлектроники, молока, проб почвы, состава воздуха, аэрозольных частиц). Как показано в [28,30], применение данной техники к анализу жидкостей открывает новые возможности в исследовании физико-химического состояния микроэлементов. Обнаружено, что перевод в плазму объемных образцов водного раствора, или капельно-водной фазы с помощью лазерного пучка с длиной волны около 500 нм при соответствующей фокусировке луча позволяет получать сигнал от микроэлементов, находящихся в состоянии собственной коллоидной фазы, или адсорбционного коллоида с интенсивностью эмиссионных линий в  $10^3$  раз большей, чем для ионно-молекулярных форм того же элемента. Применение данной техники в исследованиях по миграции с почвенными водами таких радионуклидов как U, Am, Pu дает возможность инструментального определения доли коллоидной фракции этих элементов в сложных природных объектах. Так, в показано, что с помощью LIBS можно определять фазовый состав и размеры коллоидных оксикарбонатов некоторых ТУЭ (например,  $\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3$ ) при их концентрации в растворе  $10^{-5} - 10^{-6}$  моль/л за счет изменения мощности лазерного луча, рис.1.5. Как видно из рисунка, наибольшей чувствительностью LIBS обладает в области низких концентраций коллоидных частиц, характерных для природной воды. В противном случае, что особенно характерно для водно-карбонатных растворов U и Pu, интенсивность эмиссионных линий элемента сильно уменьшается за счет вторичных процессов окисления атомов металлов в горячей плазме и эффектов

многократного рассеяния. Авторы [28,29] рекомендуют применять LIBS для определения фазового состава и распределения коллоидных частиц по размерам совместно с другими методами определения фракционного состава коллоидов.

Широкий набор методов исследования химического состава ближнего окружения атомов – микрокомпонентов в водных и гетерогенных системах «электролит – твердое» основан на применении пучков синхротронного излучения [31,32]. Информация о структуре и ближнем порядке в основном из данных методов, EXAFS, может быть получена по результатам анализа рентгеновского спектра края полосы рентгеновского поглощения образцом в области высоких энергий. Этот метод находит применение как для исследования массивных образцов, так и поверхностных фаз и состояний, возникающих, например, в результате сорбционных процессов с участием микрокомпонентов и природных сорбентов – почв, коллоидных частиц. Как отмечается в [32], одна из главных трудностей в применении традиционных инструментальных методов исследования состояния микрокомпонентов в жидкой фазе (например, масс-спектрометрия вторичных ионов, SIMS, УФ- и ИК-спектроскопия, рентгеновская дифракция) состоит в невозможности разделения индивидуального сигнала аналита и матрицы без их химического разделения, а процедура химического разделения делает некорректным перенос полученных данных о составе химических форма микрокомпонента на исходный природный раствор или гетерогенную систему. Согласно этой точки зрения, методы EXAFS лишены указанных ограничений, поскольку их спектры содержат информацию о химическом окружении - природе химической связи, межатомных расстояниях, числе ближайших соседей в 2-3 координационных

сферах. В дополнении к этому, энергетический спектр остовных электронов каждого атома в соединении дает индивидуальный «отпечаток» своего электронного состояния в форме структуры края полосы поглощения рентгеновского излучения. Поэтому смесь соединений дает результирующий спектр, анализ которого возможен на основе линейной суперпозиции спектров индивидуальных атомов и на основе существующих баз данных по рентгеновской спектроскопии индивидуальных соединений. Эта особенность позволяет применять для определения характера химической связи микрокомпонентов, образующих сложные гомо- и гетерогенные комплексы с гуминовыми кислотами, глинами. В [32] приводятся примеры идентификации химического состояния труднорастворимых соединений свинца в образцах почвы при содержании этих примесей более  $10^{-3}$  масс.%. Указывается, что использование метода флюоресценции при детектировании спектра EXAFS теоретически позволяет значительно понизить пределы обнаружения химических соединений данным методом при сохранении относительной погрешности определения порядка  $\pm 5$  %. Более детальную информацию о тенденциях развития инструментальной EXAFS техники можно найти в [33]. В частности, с помощью EXAFS - спектроскопии и электрофореза в свободном объеме исследовано состояние микроколичеств U(VI) в грунтовых водах и почвенном растворе [34]. Найдено, что при концентрации U(VI) в воде  $10^{-5}$  –  $10^{-8}$  моль/л и pH в диапазоне 4,5 – 8,5, его сорбционное поведение по отношению к гематиту (кристаллическому гидратированному гидроксиду железа(III)) определяется трикарбонатным комплексом, причем поверхностный сорбционный процесс связан с установлением связи

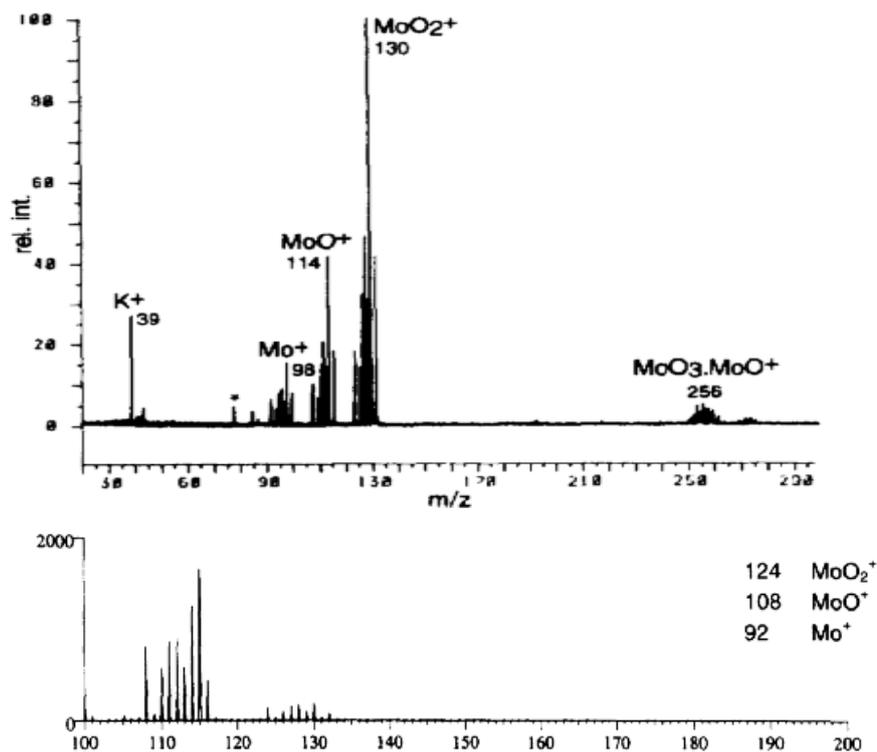
$\text{CO}_3^{2-} - \text{UO}_2^{2+} - \text{FeO}_6^{9-}$  или  $\text{HCO}_3^- - \text{UO}_2^{2+} - \text{FeO}_6^{9-}$  во внутренней сфере мономерного комплекса урана при pH 4,5. В области pH 6,5 за сорбционное состояние урана на поверхности гематита отвечают уже полимерные (димерные) комплексы при концентрации урана в растворе на порядок более низкой в сравнении с растворимостью  $\beta - \text{UO}_2(\text{OH})_2$ . На основании проведенного исследования сделан вывод о слабой подвижности в грунтовых водах трикарбонатных комплексов U(VI), [34]. Аналогичные исследования состояния и сорбционного поведения актиноидов в различных валентных состояниях позволили установить методом , что на их подвижность существенное влияние оказывает редокс-потенциал раствора. Так, химия Np включает четыре возможных окислительно-восстановительных состояния III, IV, V и VI. Авторами [35] разработана методика определения формальных редокс-потенциалов нептуния в почвенных и грунтовых водах для пар Np(VI)/Np(V) и Np(IV)/Np(III), сформулированы основные задачи дальнейшего исследования сорбционного поведения комплексов нептуния в природных растворах методом EXAFS. Исследование с помощью EXAFS координационного окружения  $\text{Cd}^{2+}$ , сорбированного гетитом в присутствии таких лигандов, как сульфат -, оксалат -, цитрат - анионы и анионы гуминовых кислот показывает [36], что при любом окружении в растворе атомы сорбированного гетитом окружены 6 атомами кислорода в первой координационной сфере и 2 атомами железа во второй координационной сфере. Механизм сорбции ионов кадмия в присутствии сульфат- и фосфат-ионов одинаков и состоит во вхождении атомов железа во внутреннюю сферу этих комплексов с образованием бидентатной двухцентровой связи через атомы кислорода на грании  $\langle 110 \rangle$  гетита. В отличие от указанных комплексов кадмия, в оксалатных и цитратных растворах, по-

видимому, происходит осаждение труднорастворимого соединения на поверхности граней гетита. Недостатком приведенных результатов является то, что полученные при концентрации кадмия в растворе  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  моль/л выводы переносятся авторами на область микроконцентраций кадмия в грунтовых и почвенных водах [36]. Структурная информация о составе комплексов Cd, Zn, Cu с органическими лигандами в неводных растворах, полученная методом EXAFS, приведена в [37]. Данные о составе и строении хлоридных комплексов Cu(II) при стандартных и повышенных температурах в растворах, моделирующих по матричным элементам хлоридно-натриевые термальные воды приводятся в [38], где показано, что в диапазоне концентраций хлорида натрия 0,2 – 2,2 моль/л образования каких-либо хлоридных комплексов меди в диапазоне температур раствора 25 – 75 С не наблюдается; с повышением температуры в диапазоне от 125 до 175 С начинают доминировать частицы  $\text{CuCl}^+$  и  $\text{CuCl}_2^0$ ; при очень высоких концентрациях хлорида - до 5 моль/л в температурном интервале 25 – 75 С преобладают частицы состава  $\text{CuCl}_3^-$  и  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ; однако с повышением температуры до 175 С частицы  $\text{CuCl}^+$  и  $\text{CuCl}_2^0$  снова начинают преобладать за счет образования ионных пар Na-Cl. В работе [39] методом EXAFS исследовано состояние  $\text{AuCl}_3$  в хлоридных растворах. В [40] выполнен анализ состояния разновалентных хлоридных комплексов олова в растворах хлорида натрия с концентрацией от 0,5 до 2,5 моль/л в температурном интервале 25 – 250 С. Данные по координации ионов Cu, Zn, As в растворах гидросульфида натрия приведены в [41,42], состояние  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{SrCl}_2$  в водных растворах исследовано методом EXAFS в [43 - 45]; в работе [46] в качестве объектов исследования

рассмотрена координация аквакомплексов Mo, Co, Cd, состояние сурьмы и иттрия в хлоридных растворах исследовано в [47,48]. Данные [40] показывают, что действительное состояние комплексов металлов, в частности олова(II, IV) иногда заметно отличаются по составу от значений, полученных на основе термодинамического моделирования: в области концентрации хлорид – ионов 0,5 – 2,5 моль/л в диапазоне температур 25 –350 С с ростом концентрации хлорида величина коэффициента «*n*» в формуле  $\text{SnCl}_n^{2-n}$  растет от  $n=3,4$  до  $n=3,9$ , что говорит о присутствии преимущественно комплексов состава  $\text{SnCl}_3^-$ ,  $\text{SnCl}_4^{2-}$ . При повышении температуры от 250 до 350 С комплекс состава  $\text{SnCl}_4^{2-}$  становится преобладающим. В окислительной обстановке, преобладает комплекс состава  $\text{SnCl}_6^{2-}$ , что говорит о значительно более высокой, в сравнении с термодинамическим расчетом растворимостью касситерита  $\text{SnO}_2$  и возможности значительного транспорта Sn(II,IV) в гидротермальных процессах. Особенно эффективно использование EXAFS–спектроскопии при исследовании процессов полимеризации аквакомплексов в растворах, поскольку в сочетании с методами молекулярной динамики этот метод позволяет непосредственно регистрировать изменения во внутренней координационной сфере «металл – лиганд – металл». Так, в [43] обнаружено прямое подтверждения полимеризации молекул  $\text{SrCl}_2$  в концентрированных хлоридных растворах, выражающееся в уменьшении расстояний Sr – O и числа гидратации с 8 до 6. В целом данный метод является эффективным современным средством исследования состояния ионно-молекулярных форм элементов в растворах, однако его использование в практике радиохимических и радиоэкологических исследований состояния микрокомпонентов, имеющих в растворах

сложный гетерогенный состав в настоящее время ограничено не высокой чувствительностью и избирательностью данного метода, а также необходимостью предварительного отбора и консервации проб.

Масс-спектрометрия с лазерной ионизацией (LMMS) и в



**Рис.1.5.** Примеры TOF-LSIMS спектра  $MoO_3$  (верх) при времени задержки 400 мкс, мощности лазерного пучка  $10^8$  Вт/см<sup>2</sup> и S-SIMS спектра  $MoO_3$  при энергии первичного пучка  $Ga^+$  27,5 кэВ (низ); положительных ионов [49].

особенности статическая масс-спектрометрия вторичных ионов (S-SIMS) в значительной степени лишены указанных выше недостатков и могут быть использованы в качестве прямых инструментальных методов определения химического состава микрокомпонентов преимущественно в адсорбированном состоянии. Согласно [49], где обсуждаются возможности этих методов для исследования

химического состояния неорганических соединений, основным механизмом получения информации о химическом составе исследуемых веществ является характеристический масс-спектр простых ионизованных атомов и ионных кластеров, составляющих молекулы исследуемого вещества. Регистрация масс-спектров может производиться как в режиме времяпролетной масс-спектрометрии (TOF-MS), так и масс-спектрометрии вторичных

**Таблица 1.1.**  
Относительные интенсивности однозарядных анионных кластеров сульфатных соединений по данным метода S-SIMS, [49,50].

Oxyanion	Formula	O <sup>-</sup>	S <sup>-</sup>	SO <sup>-</sup>	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Thiosulfate	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.0	1	0.4	0.2	0.1	0.08
Dithionite	S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	27.5	1	3.3	3.5	2.5	0.3
Pyrosulfite	S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	4.5	1	0.1	0.1	0.07	—
Dithionate	S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	8.6	1	0.9	1.2	2.4	0.3
Sulfite	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6.4	1	0.2	0.2	0.08	—
Sulfate	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5.8	1	0.3	0.2	0.2	0.3
Hydrogen sulfate	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	15	1	0.7	1.7	7.0	3.0

ионов (SIMS). Применение LMMS-масс-спектрометров с фурье-преобразованием сигнала позволяет реализовать разрешение масс-спектра  $10^5$  при чувствительности к отдельным ионам на уровне 1ppm [49]. Инструментальные возможности SIMS в области химического анализа микроколичеств неорганических веществ более универсальны, поскольку основаны на формировании сигнала за счет бомбардировки поверхности исследуемого образца первичным пучком ионов (например, Ar<sup>+</sup>, O<sup>-</sup>) с энергией порядка единиц кэВ, что значительно увеличивает интенсивность вторичных ионов (положительных и отрицательных) от исследуемого образца, а следовательно чувствительность метода в целом. Отличием статического варианта SIMS, S-SIMS, является использование пучка первичных частиц низкой интенсивности, что дает возможность

исследовать состав соединений в пределах монослоя с предельно большим отношением массы к заряду вторичных ионов. Чувствительность метода S-SIMS может достигать диапазона  $10^{21}$  –  $10^{15}$  атом/см<sup>2</sup>. TOF-LSIMS позволяет идентифицировать состав молекул исследуемого вещества по определенному, индивидуальному для каждого соединения набору кластеров вторичных ионов, их соотношению в спектре (см. рис.1.5). При этом состав вторичных кластеров отражает результат взаимодействия выбитых с поверхности образца вторичных ионов с образованием более сложных кластеров. Из данных табл.1.1 видно, что спектр вторичных ионов различных соединений серы представляет собой набор пиков различной интенсивности, отражает присутствие одних и тех же кластеров и индивидуален у каждого из анализируемых соединений. Наличие однозначного соответствия между составом образца и спектром вторичных ионов может быть использовано как метод идентификации анализе биологических и природных твердофазных образцов, при исследовании состава комплексов [49].

Таким образом методы масс-спектрометрии являются прецизионными методами исследования молекулярного состава микрокомпонентов на уровне абсолютного содержания ниже мкмоль/образец и могут применяться для оценки состояния как органических, так и неорганических веществ, прежде всего в адсорбированном состоянии. В отличие от S-SIMS, где масс-спектр представляет собой набор как исходных молекулярных состояний аналита, так и продуктов их взаимодействия со стабильными ионами в газовой фазе, в методах LSIMS вклад продуктов вторичного взаимодействия значительно меньший [49]. Оба метода взаимно дополняют друг друга по своим возможностям локального

микроанализа состава поверхности (LSIMS) и определения состава в адсорбционном монослое (S-SIMS). Учитывая это, данные методы могут быть модифицированы для исследования химического состава микрокомпонентов в растворе при условии, что подготовка пробы исходного раствора для анализа позволит установить связь между детектируемым составом твердого анализируемого образца и составом исходного аналита.

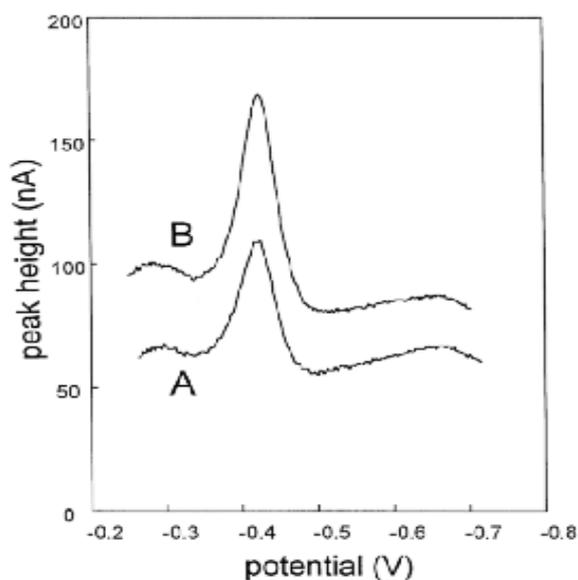
Проблема пробоподготовки в масс-спектрометрическом исследовании состава комплексных соединений микрокомпонентов в растворе значительной мере решается на основе метода «электро-распылительной» масс-спектрометрии (Electrospray Mass Spectrometry, ESMS),[51]. Данный метод используется для количественного определения ионов металлов в форме неорганических, органометаллических и комплексных соединений в водных растворителях и основан на оригинальном методе генерации ионных кластеров. В отличие от обсуждавшихся выше методов масс-спектрометрии, экспериментальная ценность метода ESMS состоит в том, что электрораспыление исследуемой среды обеспечивает перевод в газовую фазу ионов и молекул, первоначально существующих в исследуемом растворе. Это осуществляется за счет двух основных процессов – создание заряженных микрокапель раствора и перенос ионов исследуемых элементов из микрокапель в газовую фазу. Оба эти процесса обеспечивают сохранение первоначальной информации о химическом состоянии аналита – микрокомпонента, его составе и степени окисления. Заряженные микрокапли возникают в следствие пропускания раствора с исследуемыми микроэлементами через токопроводящий капилляр с внутренним сечением около 100 мкм находящийся под потенциалом 2-4кВ относительно

противоэлектрода – как правило сэмплера масс-спектрометра. Под действием электрического поля высокой напряженности происходит разделение зарядов в поверхностном слое электролита микрокапли – она обогащается положительными ионами, приобретая избыточный положительный заряд. Возрастание потенциала в области среза капилляра приводит к интенсивному уносу положительных ионов с поверхности микрокапель, испарению поверхностного слоя мениска жидкости в капилляре, вследствие чего мениск жидкости приобретает характерную конусообразную форму (конус Тейлора) [52]. За счет электрофоретического движения жидкости в приповерхностной области поверхностный заряженный слой вытягивается в виде тонкой (1-10 мкм) нити в направлении сэмплера масс-спектрометра, разбивается на положительно заряженные микрокапли и формирует конус в устойчивом режиме электрораспыления. Детектируемые затем положительные ионы возникают за счет переноса их из испаряющихся микрокапель. Наиболее вероятный механизм генерации ионов объясняет их появление с самопроизвольным последовательным дроблением заряженных микрокапель в электрическом поле высокой напряженности вплоть до субнаночастиц, удерживающихся одним отдельным ионом [53]. Масс-спектрометрическое определение отношения массы к заряду формирующихся таким образом частиц позволяет проводить инструментальное исследование химического состояния микроэлементов в растворах на основе баз стандартных образцов. В обзоре [51] отмечается, что область применения включает исследование молекулярных реакций в газовой фазе, реакций образования биоорганических и органометаллических комплексов в неводных растворителях. В последнее время этот список пополнился заметным числом работ по изучению степени

окисления металлов и химического состава металлокомплексов в водных растворах. Основной проблемой при этом становится адекватная пробоподготовка природных образцов и соблюдение воспроизводимых инструментальных условий получения масс-спектров, поскольку эти операции значительно влияют на состав и соотношение регистрируемых ионов. Метод позволяет, в частности, получать такие качественные характеристики, как степень окисления металлов – микрокомпонентов в водных растворах, наличие моно- и полиатомных анионов (нитраты, роданиды, хроматы, перманганаты, оксо-галогениды, различные серо-кислородные анионы и т.д.), комплексов переходных металлов с неорганическими и органическими лигандами. Основным недостатком количественного варианта данного метода является сильная зависимость воспроизводимости и чувствительности определения кластеров исследуемых микроэлементов от электропроводности исследуемого раствора. Сдерживающим фактором количественного анализа химического состава микроэлементов в относительно простых по матричному составу растворах является невысокий (3-4 порядка величины концентрации) динамический диапазон изменения сигнала при его формировании методом ESMS. Устранение этих ограничений можно достичь одновременным распылением дополнительного фонового раствора электролита, что позволяет исследовать химический состав микроэлементов на уровне  $10^{-8}$  моль/л, [51]. Однако исследование состояния микрокомпонентов на основе инструментального метода ESMS в реальных природных многокомпонентных растворах является достаточно трудной задачей в связи с проблемой возрастания отношения «сигнал/шум» в масс-спектрах за счет наложений от посторонних ионов и матричного

эффекта. Наиболее успешным решением проблемы отделения аналита от матричных элементов является, по мнению авторов [51,54] использование методов предварительного разделение ионов и их химических форм, например с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии и других дополнительных методов в совмещенных системах.

Одними из наиболее адекватных инструментальных методов исследования и определения ионно-молекулярного состояния микрокомпонентов в природных водных растворах являются электрохимические методы, среди которых на лидирующее место принадлежит инверсионной вольтамперометрии [55]. Основными

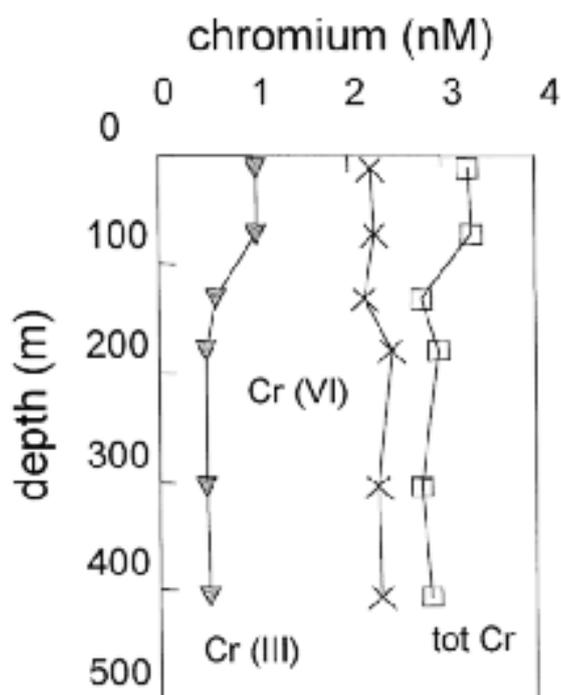


**Рис.1.6.** Пример ВА изотермы растворенной Cu в морской воде [55]. Селективный лиганд - оксин с концентрацией 0,15 ммоль/л при рН=7,8; адсорбция 20 с при  $-1.0$  В, установление равновесия 8 с при  $-0.25$  В, сканирующее восстановление с частотой 200 Гц. Образец А-морская вода, В-образец «А» с добавкой  $5 \cdot 10^{-9}$  моль/л Cu.

достоинствами инверсионной вольтамперометрии применительно к исследованию природной воды являются селективность

применяемых методик в отношении отдельных химических форм микроэлементов и чрезвычайно высокие пределы обнаружения микроэлементов. Вследствие этого, а также относительно низкой себестоимости элементоопределений, возможностям автоматизации процесса получения аналитической информации, миниатюрности оборудования инверсионная вольтамперометрия является удобным средством исследования в полевых условиях, организации длительного непрерывного анализа и построения карт распределения содержания отдельных форм данного микроэлемента в морской или пресной воде в надводном и подводном вариантах.

В отличие от классического варианта, при инверсионной



**Рис.1.7.** Профиль по глубине концентрации  $Cr(III)$ ,  $Cr(VI)$  и общего  $Cr$  по данным ИВА(AdCSV) заборной воды из района западной части Средиземного моря [55,60].

вольтамперометрии стадии предварительного концентрирования микрокомпонента из водной фазы сочетаются с последующими

стадиями катодного или анодного растворения накопленного на рабочем электроде аналита. Использование такого многостадийного процесса позволяет достигать пределов определения микрокомпонентов в морской воде на уровне  $10^{-10}$ – $10^{-12}$  моль/л в многоэлементном варианте [55].

Современные полярографы этого типа представляют собой компьютеризованные трехэлектродные системы (рабочий электрод, вспомогательный электрод и электрод сравнения), где в качестве рабочего используют капельный ртутный электрод, электрод с висячей каплей, или вращающийся пленочный ртутный электрод. В первом случае преимуществом измерений является возможность работы с постоянно обновляющейся поверхностью рабочего электрода, что обеспечивает высокую воспроизводимость анализа. Во втором варианте, реализуемом обычно путем электроосаждения ртути на поверхность стеклоуглерода, графита, металлических проводников (золото, иридий), графитовую нить, достигается повышенная чувствительность из-за высокого отношения поверхности рабочего электрода к объему раствора. В последние годы достигнут прогресс в применении ртутных (осаждение на углеродную нить, иридиевую проволоку), золотых микроэлектродов размером менее 10 мкм. Они характеризуются, в сравнении с традиционными аналогами значительно меньшим влиянием емкостного тока и повышенным отношением «сигнал/шум», что позволяет выполнять определение микроэлементов в растворе на уровне  $<10^{-10}$  моль/л за счет улучшения эффективности осаждения на рабочий электрод и подавлении диффузионных осложнений. Режим инверсионной вольтамперометрии с анодной поляризацией (ASV) успешно применяют для анализа относительно высоких содержаний Cu, Cd, Pb, Zn, Tl в морской воде из-за

отрицательного влияния наложения сигналов от мешающих элементов [55]. При этом рекомендуется увеличивать отрицательный потенциал на стадии осаждения металлов на 0,3 – 0,4 В выше потенциала восстановления. После накопления определяемого микроэлемента в форме амальгамы на восстановительной стадии, последующая анодная поляризация рабочего электрода (или микроэлектрода) приводит к окислению восстановленной формы определяемого микроэлемента, что обеспечивает одновременно количественную аналитическую информацию о его содержании на электроде и качественный анализ типа определяемого металла (величина потенциала окисления является индивидуальной характеристикой определяемого элемента). При этом метод требует применения дополнительных аналитических операций калибровки и стандартизации измерений, поскольку высота анодных пиков и их положение на шкале потенциалов зависит от ионной силы раствора, состава и концентрации присутствующих в растворе лигандов. Инверсионная вольтамперометрия с катодной поляризацией и адсорбцией аналита (AdCSV) является более чувствительным вариантом данного метода, применяемым в тех случаях, когда традиционный вариант инверсионной вольтамперометрии не дает результата. Повышение чувствительности достигается введением в раствор специфического лиганда, задача которого состоит в образовании относительно устойчивого комплексного иона с определяемым микроэлементом, который способен адсорбироваться поверхностью рабочего электрода при постоянном потенциале, и далее участвовать в восстановительном редокс-процессе. Процесс восстановления ведут как правило с линейной разверткой по амплитуде и, в случае обратимой электрохимической стадии

разрядки, с квадратной формой высокочастотной переменноточковой составляющей, рис.1.6. Наложение высокочастотной составляющей потенциала обеспечивает подавление мешающих емкостных токов, конкурентной стадии восстановления адсорбированного кислорода, улучшает быстроту анализа. Все эти приемы создают условия для достижения весьма высоких пределов определения металлов ( $10^{-12}$  моль/л для Co, Pt, Ti в морской воде, [55]).

Высокая чувствительность в определении следовых количеств веществ делает инверсионную волтамперометрию (ИВА) удобным средством исследования форм химического состояния микрокомпонентов в водных растворах, природной воде (речной, озерной, морской). Так, естественный уровень концентрации многих переходных металлов в природной воде (Co, Cu, Fe, Zn) хотя и является чрезвычайно низким, однако сильно влияет прежде всего на естественные биохимические процессы с участием гидробионтов [56-58]. Например, для таких металлов, как наиболее биоактивными и токсичными формами являются простые аква-ионы, поскольку они обладают наибольшей проникающей способностью через клеточные мембраны фитопланктона и водорослей, тогда как их комплексы с органическими лигандами (гуминовыми и фульвокислотами, ЭДТА и др.) такой способностью не обладают и их присутствие в водных растворах понижает биовосприимчивость микроорганизмов к этим металлам [55]. Инверсионная волтамперометрия является одним из немногих инструментальных методов, позволяющих определять валентность микроэлементов в растворе, отдельно определять долю свободных и химически связанных в органические комплексы форм отдельных микроэлементов в природной воде на уровне  $10^{-9}$  моль/л, [59-74]. Например, методом ИВА (AdCSV) показано, что естественное

содержание  $Cr(III)$  в воде средиземного моря согласуется с термодинамическим расчетом концентрации наиболее устойчивой формы хрома  $CrO_4^{2-}$  в растворе, насыщенном кислородом. Однако определение общего содержания хрома в морской воде после разрушения его органических комплексов ультрафиолетовым излучением, а также сорбционного отделения  $Cr(III)$  показывает, что в натуральной морской воде присутствуют ионы  $Cr(III)$  и  $Cr(VI)$ , рис.1.7. Наличие восстановленного хрома связывают с фотохимическим восстановлением  $CrO_4^{2-}$  ионов в поверхностном слое морской воды [60].

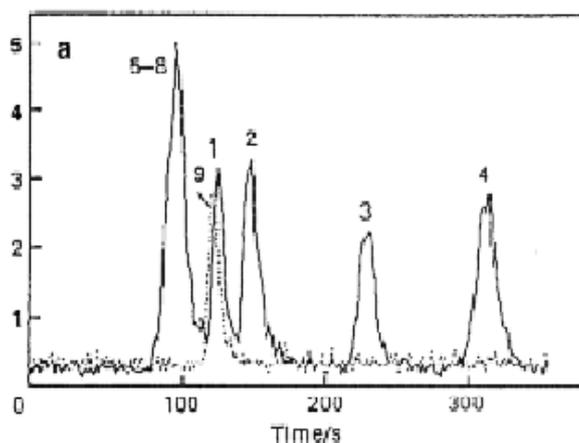
Соотношение свободных и закомплексованных ионов металлов может быть измерено как анодной ИВА (ASV), так и адсорбционной катодной ИВА (AdCSV). Первым методом определяют равновесные концентрации акваионов и его лабильных комплексов с неорганическими и органическим лигандами; для определения химической природы органических лигандов применяют вторую группу методов в условиях организации конкурентного комплексообразования вводимого лиганда с известной схемой комплексообразования и природных лигандов в исследуемом растворе. На основе результатов измерения концентрации свободного и связанного состояний микрокомпонента вычисляют условную концентрационную константу его комплексообразования с природными лигандами. Как отмечается в [55], реальный состав органических (прежде всего биоорганических) комплексов большинства микроэлементов в морской, как и в пресной воде не известен, но наиболее вероятными источниками поставки органического вещества считаются водоросли и продукты биодеструкции фитопланктона.

Адсорбционная ИВА используется для определения общей концентрации ( $L$ ) и условных констант комплексообразования микрокомпонентов ( $K'_{ML}$ ) с природными органическими лигандами  $L$  в воде с целью определения условий связывания данного микрокомпонента и оценки его биологического действия. Константы определяются по результатам титрования образца природной воды раствором исследуемого микроэлемента в присутствии вводимого адсорбционно-активного лиганда  $L^a$  и определения концентрации комплексов  $ML$  методом AdCSV. Так, измерение данным методом концентрации органических комплексов Fe в морской воде показало, что более 99% растворенного Fe связано с органическими лигандами и характеризуется условной константой комплексообразования  $K'_L \approx 10^{18}$  [55]. В развитие этой группы методов предлагается применять сочетание прямого определения концентрации микрокомпонентов с их предварительным фильтрационным фракционированием, что позволяет определить соотношение ионно-молекулярных и коллоидных форм исследуемого металла.

Все рассмотренные выше инструментальные методы, несмотря на индивидуальные преимущества и недостатки обладают общим для них качеством - возможностью непосредственного определения химического состава микроэлементов в водных растворах. Обширная группа химико-инструментальных методов изучения состояния микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах основана на развитой технике радиохимического анализа и включает такие методы химического разделения индивидуальных форм соединений в растворах, как ионный обмен, экстракция, электрофорез, тонкослойная хроматография, диализ, осмос и

электроосмос, электрохимические методы, ультрафильтрация, ультрацентрифугирование [7,9,75-84].

Последнее десятилетие, в связи с появлением высокочувствительных приборов электрохимического,



**Рис.1.8.** Результаты хроматографического определения состава и содержания (1)-диметиларсина ДМА, (2) - As(III), (3) - MMA, (4) - As(V), (5) - AsB, (6) - TMAO, (7) - AsC, (8) - TMA<sub>s</sub>, (9) - Sb(OH)<sub>6</sub>, [86].

эмиссионного и масс-спектрометрического анализа одним из ведущих направлений в изучении состояния микроэлементов в природных растворах стали методы, основанные на сочетании техники разделения микроэлементов с помощью жидкостной ионнообменной и экстракционной хроматографии и указанных высокочувствительных методов детектирования разделенных микроэлементов. Среди удачных можно отметить методики определения химического состояния Cr(VI) и W(VI) с помощью экстракционного выделения их комплексов с рутином (кварцетин-3β-рутитозидом) в присутствии цетил-триметиламмония, методики определения валентности и химического состава молекулярных и катионных комплексов As(III,V), моно-, диметиларсония, арсенобентана, и ряда других органо-производных мышьяка,

органических и неорганических производных Se(IV, VI), Pb(II), Hg(II), Sn(II,IV), Cr(III,VI) [85]. Разнообразная и зачастую трудоемкая многостадийная техника разделения и независимого определения отдельных химических форм указанных микроэлементов в водных средах осуществляется как правило с помощью программированного контроля хроматографического процесса и использования стандартных образцов состояния и состава микрокомпонентов в исследуемой или близкой по составу среде. Достижимая комбинированными методами чувствительность к отдельным химическим формам составляет как правило диапазон (10,0 - 0,01) мкг/л и относится к системам, в которых заранее известен вероятный химический состав определяемых комплексов. В работе [86] приведен обзор работ, выполненных за последнее десятилетие в области применения совмещенных с масс-спектрометрическим окончанием хроматографических методов определения химического состава микрокомпонентов в природных объектах – разделение в колонках с обращенными фазами, ионообменной сорбцией, сорбцией ионных пар и гель-фильтрацией. Последний метод может быть использован для определения совместного поведения и степени закомплексованности ионов металлов в природных растворах в присутствии растворенных органических веществ, если гель-фильтрация с масс-спектрометрическим окончанием сочетается с одновременным определением содержания общего углерода (например методом адсорбции в ультрафиолетовой области спектра) в выходящих из колонки фракциях раствора. На основании характера вариации концентрации тяжелых металлов и углерода органических веществ и их относительной молекулярной массы могут быть сделаны качественные выводы о токсичности комплексов тяжелых металлов,

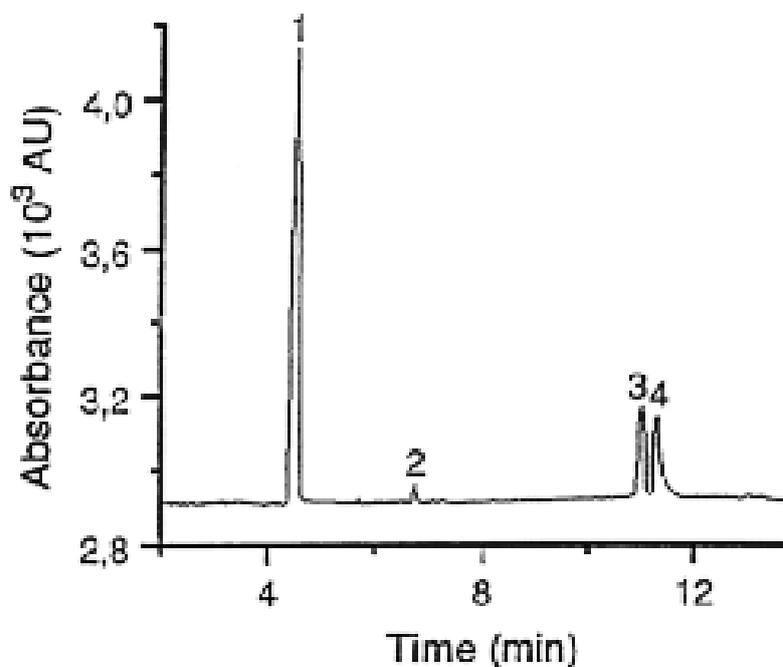
их геохимической подвижности и биоактивности [86]. Воспроизводимость и селективность совмещенных с масс-спектрометром систем высокоэффективной жидкостной хроматографии способствовало появлению на рынке аналитических приборов переносных комплексов определения химического состояния отдельных микроэлементов. Такой комплект включает конкретный тип микроколонки для ВЭЖХ, аппаратурно совмещаемую с масс-спектрометром, позволяющей, в частности, определять концентрацию отдельных валентных форм таких биоактивных микроэлементов как Cr, Se, As.

Комбинированные методы, основанные на применении ВЭЖХ совместно с масс-спектрометрическим окончанием начинают активно конкурировать с традиционными радиохимическими методами анализа изотопного и элементного состава в технологии переработки и захоронения отработанного ядерного топлива, создавая перспективу для определения форм миграции как радионуклидов середины периодической системы, так и трансактиноидов [87-93]. В частности, поскольку Am и Cm являются стратегическими элементами и составляют значительную часть нейтронной и альфа-активности при переработке ядерного топлива, обладают высокой миграционной способностью и радиотоксичностью, прецизионный контроль содержания их изотопов в продуктах переработки и на стадии захоронения отходов считается важной составной частью обеспечения технологической безопасности. В [94] показана возможность применения комбинированных методов с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой или термоионизационной масс-спектрометрии с предварительным разделением ионных комплексов U, Am, Cm методом ВЭЖХ и последующим определением изотопных

отношений  $^{241}\text{Am}/^{238}\text{U}$ ,  $^{244}\text{Cm}/^{238}\text{U}$  в отдельных химически чистых фракциях с использованием двойного изотопного разбавления. Химическое разделение U и Pu проводилось в анионообменной колонке, разделение Am и Cm - колоночной экстракционной хроматографией с обращенными фазами (неподвижная фаза - водородная форма 2-гидрокси-2-метилбутирата, подвижная фаза - технологический раствор с добавлением аммиака). Благодаря применению данного комбинаторного метода в пределах изотопных отношений от 1 – 0,001 достигается точность определения 2,5%.

Основное число работ по исследованию состояния комбинированными методами построено на применении стандартных образцов состояния, в которых исследуемый микроэлемент находится в подлежащей определению химически стабильной химической форме (например, алкилпроизводные олова, ртути, мышьяка). Относительная «инертность» позволяет не учитывать влияние посторонних компонентов – потенциальных лигандов и комплексообразователей при добавлении аликвоты стандарта в исследуемый раствор, и считать таким образом химический состав априорно заданным [95]. Состояние микрокомпонентов – тяжелых металлов в природных водных экосистемах, морской воде определяется значительно большим набором параметров, включающих присутствие ионодисперсных и коллоидных частиц, взвесей органического и минерального происхождения, гидробионтов, что делает химическое состояние микрокомпонентов более лабильным, а априорную информацию о нем значительно менее определенной и более многообразной. Примером использования комбинированных методов определения состояния органо-неорганических комплексов металлов в системах такого рода на основе селективной ионообменной сорбции является

работа [96], показывающая типичные возможности и ограничения при исследовании проблемы состояния в случае образования микрокомпонентами - Mn, Ni, Cd, Cu комплексов с лигандами



**Рис.1.9.** Совместное определение Cr(III) and Cr(VI) в промывной воде методов капиллярного электрофореза на колонке из плавленного кварца. Условия разделения: внутренний диаметр колонки - 75 мкм, длина – 50 см; электролит – формиатный буфер с pH3.8 и 1 ммоль/л CDТА; подаваемое напряжение - 20кВ; прямое определение на УФ-детекторе при длине волны 214 нм. Пики: (1) Cr(VI); (2) Cu-CDТА; (3) Cr(III)-CDТА; (4) Fe(III)-CDТА+Co(III)-CDТА; CDТА - 1,2-циклогексил-диэтилтетрауксусная кислота [103, 105].

априорно неизвестного состава. В цитируемой работе в качестве селективного ионита использована хелатообразующая смола Chelex-100 с иминодиацетатными группами, применяемая для сорбции микрокомпонентов из водных сред сложного состава. Состояние ионов указанных элементов в морской воде (Лигурийское море, Италия) оценивается по экспериментально определяемому коэффициенту побочных реакций комплексообразования на

основании процедуры титрования исследуемого раствора селективным ионитом в статических экспериментах. По результатам титрования определяется содержание исследуемых элементов, сорбированного фазой ионита как функция отношения объема раствора и ионита. Общая концентрация элемента в стандартизованной по составу и исследуемой природной системе, а также коэффициент побочных реакций определяются для них из экспериментальных данных на основе математического расчета коэффициентов модели ионообменной сорбции. Сходимость результатов измерения общей концентрации в рамках предложенной авторами методики служит критерием достоверности определения степени закомплексованности микрокомпонента лигандами неизвестной природы в морской воде. Поскольку предварительно морскую воду подвергают очистке от взвешенных и отчасти коллоидных частиц, получаемая информация позволяет количественно характеризовать соотношение простых и комплексных ионов Mn, Ni, Cd, Cu в морской воде но не дает информации о составе и природе комплексов. Методика ионообменного титрования, примененная теми же авторами для исследования физико-химического состояния микроколичеств алюминия в питьевой воде [97] позволила им выявить наличие, помимо аквагидрокомплексов весьма устойчивых комплексов алюминия сложного состава в области pH 6 -7. Вместе с тем, эффективность комбинированных хроматографических методов разделения объективно дает возможность детального исследования отдельных ионных частиц исследуемого микрокомпонента, химической идентификации его валентного состояния, состава координационной сферы как в модельных, так и природных водных системах [97-100]. Исследование форм состояния

микрокомпонентов и радионуклидов, основанное на анализе изотерм электрофоретической подвижности ионов и коллоидов в свободном электролите и в пористой среде является классическим методом, имеющим давнюю практику и развитый теоретический и методический аппарат [7,9,77,78]. За последнее десятилетие практика этого метода в области анализа состояния микрокомпонентов значительно расширилась за счет разработки и выпуска коммерческих приборов, основанных на применении техники капиллярного электрофореза [101-104]. Капиллярный электрофорез успешно применяется как в радиохимии, так и в экологических, биохимических исследованиях с целью определения валентного состояния индивидуальных катионов и анионов, комплексов металлов с неорганическими и органическими лигандами, оксоанионов, органометаллических соединений в модельных и реальных природных растворах [102-104].

Разделение в методе капиллярного электрофореза, как и в его классических вариантах основано на различии в миграции заряженных ионных частиц аналита вдоль капилляра, заполненного раствором электролита. Отличие состоит в том, что благодаря малому различию линейных размеров свободного объема капилляра и области электростатического градиента двойного электрического слоя вблизи стенок капилляра, на результирующую подвижность ионов в капилляре оказывают одновременное влияние электрофоретический и электроосмотический потоки в электролите. Применяются две главных разновидности капиллярного электрофореза – зонный электрофорез в свободном электролите и электрокинетическая мицеллярная хроматография. В первом случае, применяемом наиболее широко для исследования форм состояния относительно компактных неорганических ионов в

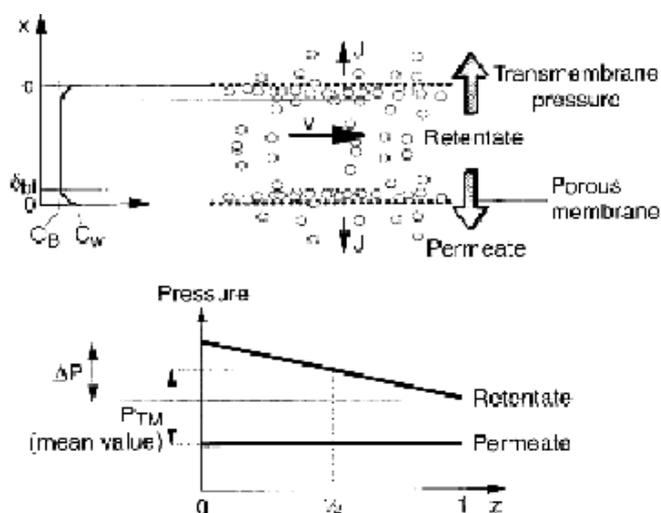
водных средах, за разделение индивидуальных химических форм микрокомпонента отвечают факторы, определяющие их ионную подвижность, прежде всего отношение заряда сольватированного иона к размеру его сольватной оболочки. Вторая разновидность основана на том же принципе, но ориентирована на разделения мицеллярных (коллоидных) растворов и ее эффективность определяется в основном зарядом мицелл а также механизмами распределения молекулярных форм исследуемого микрокомпонента между электролитом и мицеллами. Особенность движения электролита в капилляре приводит к необходимости нивелирования за счет состава раствора электроосмотических процессов в пристеночной области в целях наиболее эффективного разделения катионов и одновременного обеспечения выхода в измерительный трак как катионной, так и анионной части аналита [103]. В связи с этим наиболее эффективно применение капиллярного электрофореза в случаях ожидаемого одновременного присутствия аналита в форме акваиона, заряженных комплексов и коллоидных частиц. Как и в случае электрофореза в свободном объеме, на эффективность разделения отдельных неорганических форм аналита оказывают значительное влияние конкуренция кинетических факторов взаимодействия иона комплексообразователя с лигандами и электромиграционного переноса в среда [77,102,103]. При исследовании биоактивности неорганических комплексов и ионов значительна роль методов электрокинетической мицеллярной хроматографии, однако проблемы интерпретации результатов изучения состояния форм аналита при одновременном или параллельном определении индивидуальных форм микрокомпонента и концентрации биомолекул в выходящих фракциях аналита остаются до сих пор предметом обсуждения, как и

в случае комбинированных методов на основе ВЭЖХ. В работах [102-104] приводится перечень результатов разделения и определения с помощью комбинированных методов на основе капиллярного электрофореза форм химического состояния микрокомпонентов, в основном биоактивных металлов - Se(IV, VI), As(III, V), Sn(II, IV), Hg(0, I, II), Cr(III, VI), Fe(II, III), Ir(III), Rh(IV), Pt(II, IV), V(IV, V), Eu(III), Gd(III), комплексов  $Al^{3+} - F^{-}$ , Zn(II), Co(II, III) и ряда их алкил-производных, амино-, циано-, хлоро-, ацетатных комплексов, в искусственных растворах, речной, морской и дождевой воде, почвенных вытяжках, жидких радиоактивных отходах, биологических средах на микроколонках из плавленого кварца. Примером эффективности метода может служить методика определению разновалентных форм хрома в деминерализованных растворах, в которой разделение достигается за счет перевода катионных форм Cr(III) в форму анионного комплекса, рис.1.9, [105].

В целом при обсуждении перспектив становления капиллярного электрофореза как самостоятельного аналитического метода отмечается недостаточная чувствительность регистрирующей части метода (без применения масс-спектрального окончания), необходимость перехода на высокопроизводительные спектральные методы детектирования аналита, развития адекватных, преимущественно автоматизированных методов пробоотбора и пробоподготовки анализируемой среды, усиления роли контроля качества получаемой аналитической информации и расширения базы стандартных образцов состояния для отдельных микроэлементов и сред [102-104].

Выше обсуждались современные методы определения преимущественно ионно-молекулярной составляющей состояния

микрокомпонентов в водных средах. В радиохимической науке с момента ее возникновения, а в последнее десятилетие в области гидрогеохимии и экологии появились многочисленные работы, направленные на оценку роли и реакционной способности коллоиднодисперсной составляющей физико-химического состояния микрокомпонентов в их общей миграции в водных растворах [108- ]. До середины 50-х годов исследования в области



**Рис.1.10.** Принцип поперечной (cross-flow) фильтрации и изменение концентрационные профили в элементе фильтра [122].

коллоидного состояния микрокомпонентов носили преимущественно академический характер и формировали теоретические основы и методологию одного из разделов фундаментальной радиохимии. В связи интенсивным ростом объемов и естественной эволюции технологических производств ядерно-топливного цикла радиохимия и радиоэкология столкнулась с необходимостью разработки практических задач предотвращения миграции радионуклидов и прежде всего делящихся материалов из мест их хранения, переработки и захоронения. Как отмечается в [106], способность ядерно-химической технологии ослабить

загрязнение радионуклидами поверхностных и грунтовых вод определяется достигнутой степенью понимания механизмов и основных путей транспорта радионуклидов в техногенной и природной среде. Накопленные к настоящему времени факты показывают, что коллоидные формы микроэлементов и радионуклидов присутствуют в природных, в частности грунтовых водах повсеместно. Такие их физико-химические свойства, как низкий поверхностный заряд, наноразмеры обеспечивает даже усиление миграции коллоидных форм микроэлементов в тех средах, где ионно-молекулярные формы удерживаются на естественных геохимических барьерах. Так, изотопы Pu, одного из самых токсичных и радиотоксичных элементов периодической системы способны, в зависимости от концентрации образовывать в искусственных водных растворах полимерные и коллоидные формы (истинные коллоиды и/или коллоиды сорбционного типа [7-9,75]). Попадание изотопов этого элемента в природную среду в результате испытаний ядерного оружия, его производства и нештатных ситуаций на атомных электростанциях также приводит к образованию в качестве равновесных или стабильных подвижных форм коллоидных форм плутония в подземных и грунтовых водах. Причем, если традиционная геохимическая точка зрения и результаты ее применения в физико-химических моделях миграции предполагают возможность удержания коллоидных форм микрокомпонентов горными породами при их инфильтрации водными растворами, то реальное поведение радионуклидов Pu в природной среде указывает на значительный (до единиц километров от первоначального места локализации) перенос коллоидных форм изотопов  $^{240,239}\text{Pu}$  [105] через горные породы и почву. Доказано, что коллоидные формы долгоживущих радионуклидов Cs, Sr, U, Pu,

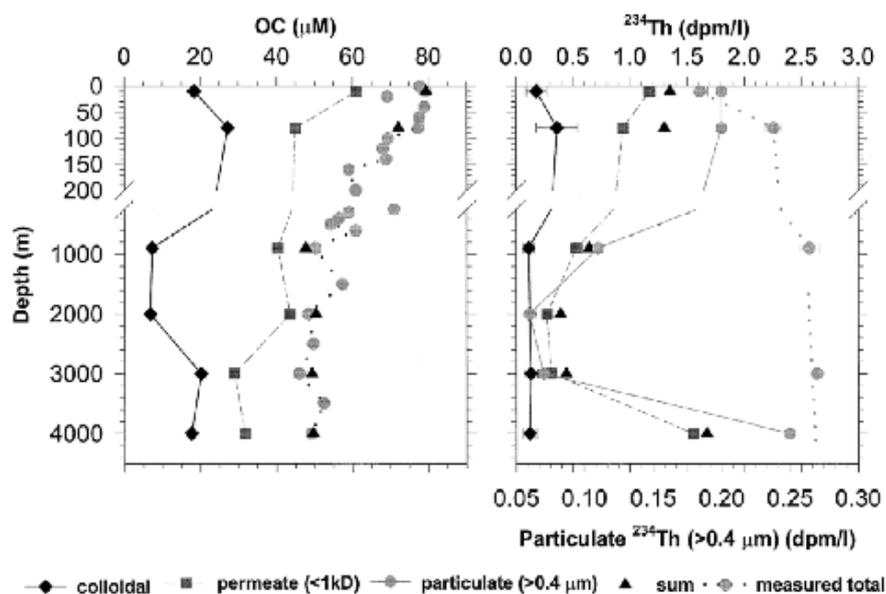
Am играют определяющую роль в радиоэкологическом состоянии природных и технических водоемов России, в частности Южного Урала, причем их поведение согласуется с химическим состоянием и геохимическим поведением стабильных элементов [5,6,20,21]. Это указывает на необходимость более глубокого изучения природы реакционной способности коллоидных форм микрокомпонентов в водных и водно-органических средах, дальнейшего исследования фундаментальных физико-химических процессов с участием микрокомпонентов и следовых коллоидов.

Одним из необходимых условий эффективного изучения ионно-коллоидных превращений с участием микрокомпонентов является создание и использование современной инструментальной и методической базы их исследований, а также устранение междисциплинарных границ исследований в рамках смежных научных направлений (радиохимия, геохимия, экология, биохимия).

Следуя этому принципу можно констатировать, что суммарное число работ, выполненных в рамках исследования состояния и миграции ионно-коллоидных форм, динамика публикаций в научной литературе указывает на объективный качественный рост интереса к проблеме исследования реакционной способности коллоидов как в прикладном, инструментальном, так и теоретическом аспектах [106-124].

Основной способ исследования коллоидного состояния микрокомпонентов в водных средах базируется на использовании принципа ультрафильтрации. В последнее десятилетие, с развитием технологии производства фильтрующих материалов на химически стойкой основе с набором размеров пор от единиц нанометров до десятков микрон появились коммерческие фильтрующие установки, использующие принципы как традиционной фронтальной, так и

поперечной фильтрации (cross-flow filtration), дающие благодаря более выгодной гидродинамике анализируемого потока значительные преимущества в изучении гранулометрического



**Рис.1.11.** Распределение форм органического углерода (ОС) и <sup>234</sup>Th в морской воде, Бермуды, 1995. Концентрация: коллоидов – черные точки; прошедшего через поры < 1кДа раствора – квадраты; взвеси > 0,4 мкм – серые кружки; ионодисперсного <sup>234</sup>Th (β/мин/л) – серые гексагональные точки.

размера коллоидных частиц, их заряда и химической природы [114-124]. Принцип поперечной фильтрации состоит в разделении коллоидных частиц с объемной концентрацией  $C_B$  на поверхности мембранного фильтра, при условии что движение коллоидсодержащего входного потока происходит латерально поверхности пористой мембраны, а фильтрация осуществляется тангенциально стенке под действием градиента гидростатического давления ( $\Delta P$ ), возникающего в пристеночной пленке жидкости за счет концентрационной поляризации при изменении проникающего фильтрационного потока ( $J$ ), рис.1.10. Падение потока согласно пленочной модели фильтрации связано с концентрационными параметрами коллоидного раствора соотношением (1.2.)

$$J = k_{mi} \ln\left(\frac{C_w - C_p}{C_B - C_p}\right) \quad , \quad (1.2)$$

в котором  $C_w$  - концентрация коллоидных частиц у стенки,  $C_p$  - концентрация в прошедшем мембрану потоке,  $k_{mi}$  - коэффициент массопереноса, определяемый экспериментально, либо на основе эмпирических соотношений гидродинамики. Исходный поток анализируемой жидкости в процессе поперечной фильтрации разделяется на две составляющих – проникающий (premeate) и задержанный (retenate) потоки, соотношение концентраций в которых и несет информацию о содержании в исходном потоке коллоидной фракции с отсекаемым размером частиц эквивалентным диаметру пор мембраны, рис.1.2 [122].

Исследования коммерческих фильтров [124], использующих режим поперечной фильтрации через целлюлозные (Millipore Pre-scale CFF) или полисульфоновые фильтры (Amicon CFF) показывают, что оба типа фильтров удерживают до 91% коллоидных частиц с отсекаемым размером, указанным в их паспортных данных; так фильтры на 1кило-Дальтон (кДа) отделяют из морской воды основную часть стандартного коллоидного раствора декстрина с номинальной молекулярной массой 3000, хотя для полисульфоновых мембран характерна потеря до 30% декстриновых коллоидов за счет их сорбции в материале фильтра и в обоих случаях значительны потери коллоидов на основе протеинов (лактальбумина). Доля коллоидов органического углерода, введенного в виде стандарта в морскую воду определяется достаточно достоверно, хотя в реальной морской воде наблюдается проскок некоторой доли как низко-, так и высокомолекулярной фракций коллоидов при поперечной ультрафильтрации [124, 125].

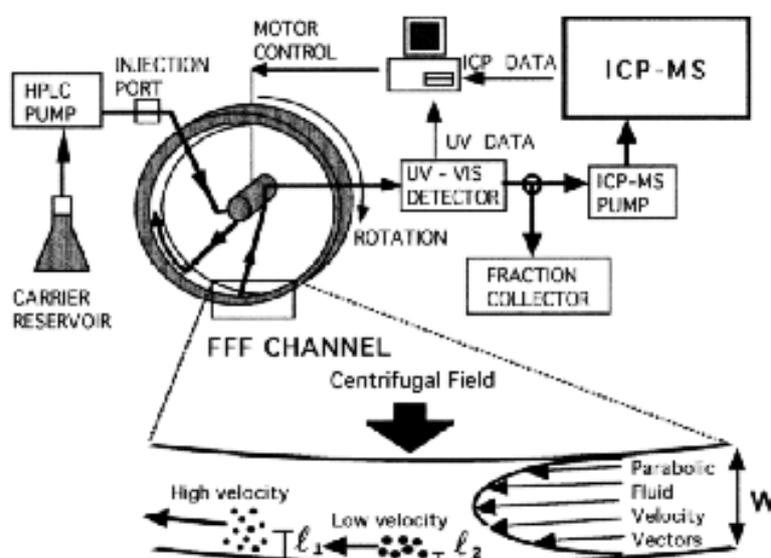
Исследование методом ультрафильтрации органико-неорганических коллоидов, создаваемых присутствующим в морской воде  $^{230,234}\text{Th}$  показывают, что одновременно с физическим разделением ионной и коллоидной фракций тория на мембранных фильтрах с размером пор  $<10$  кДа, по мнению авторов [124] наблюдаются процессы адсорбции микроколичеств тория и его физическое взаимодействие с материалом мембран (полисульфоновых, полипропиленовых и др.). Адсорбционные потери тем выше, чем меньше в пробе морской воды концентрация органического углерода и не подавляются при кислотной обработке мембран. В целом, изменение доли коллоидной фракции  $^{234}\text{Th}$  совпадает с изменением концентрации коллоидной фракции органического углерода с размером  $>10$  кДа.

Используя совместно с фронтальной и поперечной ультрафильтрацией такие комбинированные методы контроля размеров частиц и их заряда, как метод динамического рассеяния света (корреляционной лазерной фотоспектроскопии определения среднего размера частиц) и метод доплеровского электрофореза (основанный на доплеровском сдвиге частоты рассеянного излучения от коллоидной частицы при попадании ее в область когерентного взаимодействия двух лазерных пучков одинаковой интенсивности и частоты; доплеровский сдвиг пропорционален электрофоретической подвижности коллоидной частицы), можно определить не только основные коллоидно-химические характеристики, но и кислотно-основные свойства, химическую природу коллоидов [114]. В цитируемой работе этими методами показана возможность перенесения природных коллоидных частиц из зоны эстуария (гидрохимической границы река – море) в раствор электролита и последующее определение кислотно-основных

свойств сконцентрированных коллоидов. На основании совпадения констант кислотно-основного взаимодействия обменных групп исследованного коллоида с аналогичными параметрами гуминовых кислот, извлеченных из той же пробы воды, сделан вывод о природе органического коллоидного вещества в речной воде и определен диапазон размеров органических коллоидов (2-3000 нм) в растворе электролита после фильтрационного концентрирования; размер частиц увеличивается со временем и уменьшается с ростом рН электролита. Кислотно-основное поведение свежеприготовленных концентратов природного органического коллоида частично отличается от поведения гуминовых кислот, что авторы связывают с возможным более сложным составом природных коллоидов, которые могут образовываться в результате взаимодействия компактных органических коллоидов с поверхностью более крупных частиц коллоидного гидроксида железа. Такой механизм наблюдается, например, при сорбции гуминовых кислот поверхностью частиц бёмита ( $\gamma$ -AlOOH) и состоит на начальном этапе в анионообменной реакции лигандов, а затем в конденсации органической кислоты на поверхности неорганического гидроксида [126]. Ионнообменно-конденсационный механизм взаимодействия органических и неорганических коллоидов рассматривается как более сложная разновидность координационного взаимодействия «металл – лиганд» [127], характерен для микрокомпонентов – металлов с высокими значениями констант гидролиза (в частности для высокозарядных ионов переходных металлов, актинидов и трансактинидов [128-130]) и известен как процесс гетеронуклеации следовых коллоидов [9], при котором возникающие неорганические коллоиды способны инициировать процесс агрегации и коагуляции при контакте в природных условиях с коллоидным органическим

веществом [130]. Реальная картина стадийности коллоидного взаимодействия в природных водных системах осложняется тем, что гидроксидные неорганические коллоиды представляют собой одновременно псевдоколлоидное состояние для большинства переходных металлов и радионуклидов в следовых количествах [107-114], причем миграция таких комплексных наноразмерных частиц в почвенной среде в присутствии природного органического вещества гуминовых кислот значительно усиливается и становится одним из важнейших механизмов миграции микрокомпонентов и радионуклидов в природных водах [106,107,130,131].

Дискретный характер фракционного анализа коллоидного состояния микроэлементов, достигающийся применением фильтров

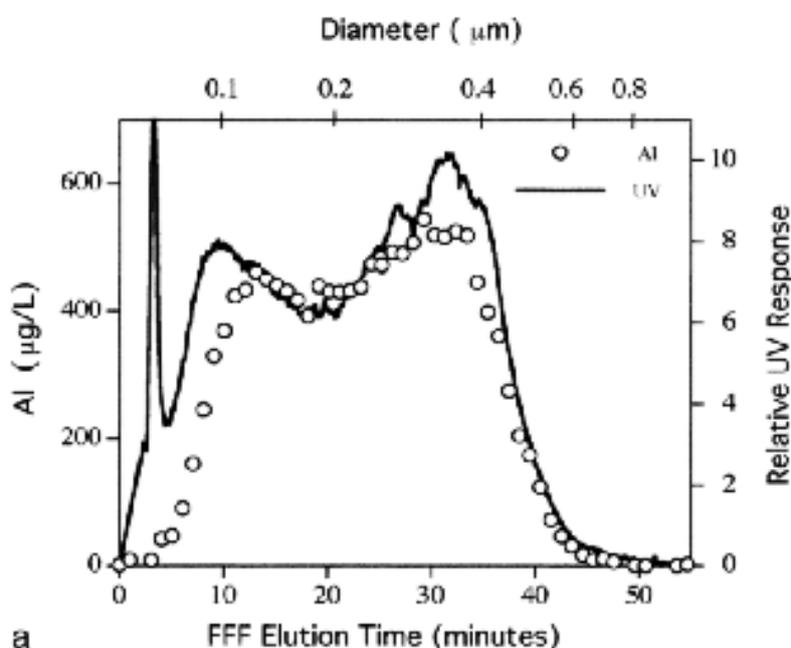


**Рис.1.12.** Схема метода SdFFF с масс-спектрометрическим (ICP-MS) детектированием состава коллоидов и аппаратное оформление [138].

определенной пористости в методах фронтальной и поперечной ультрафильтрации не позволяет оценить спектр распределения коллоидных частиц по размерам, и следовательно учесть в полной мере фактор размера в физико-химическом состоянии и анализе явления миграции микрокомпонентов. К недостатка

фильтрационных методов относятся также низкое разрешение частиц по размерам, склонность к забивке отверстий пор. Как показано в работах [132-139], эти недостатки устраняются в комбинированном методе, основанном на сочетании седиментационного разделения коллоидов в центробежном поле с масс-спектрометрическим детектированием элементного состава отдельных коллоидных фракций в потоке (Sedimentation Field-Flow Fractionation, SdFFF). Метод построен на одновременном воздействии на капилляр с исследуемым коллоидным раствором тангенциального центробежного поля и продольного осесимметричного поля давлений в капилляре параболической формы, рис.1.12. При воздействии обоих полей на поток коллоидные частицы разделяются на фракционные составляющие и последовательно элюируются в маточном растворе из капилляра. Концентрация коллоидных частиц в элюате может быть определена методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), или по поглощению органического вещества в ультрафиолетовой области спектра. Поскольку метод дает значительное концентрирование коллоидных фракций, для более детального исследования их состояния фракции элюата могут быть переданы на анализ состава коллоидных частиц методами сканирующей туннельной микроскопии, рентгенофазового анализа и рентгенофлуоресцентной спектроскопии [133-139]. Благодаря наличию количественной модели движения сферических коллоидных частиц в поле действия сил, метод позволяет построить дифференциальную кривую распределения коллоидных частиц по фракциям (объемам) элюата или времени элюирования (FFF Elution Time), и затем по диаметру сферически подобных частиц, рис.1.13. Применение высокочувствительной системы детектирования делает

возможным исследование фракционного состава полиэлементных коллоидов с концентрацией менее 100 мкг/л, а сравнение кривых



**Рис1.13.** Пример дифференциального распределения коллоидов органического углерода (сплошная линия) и алюминия (кружки) от времени элюирования (низ) и диаметра частиц (верх) по данным SdFFF – ICP MS стандарта почвенного коллоида с размером частиц 1,0 – 0,08 мкм [138].

распределения коллоидных частиц для органического углерода и отдельных элементов позволяет отнести их к типу истинных, или псевдоколлоидов, предположить минеральную природу частиц. Обсуждаемый метод является одним из наиболее адекватных проблеме исследования физико-химического состояния коллоидных форм микрокомпонентов, однако из-за малого объема пробы (5-10 мл) применение данного метода для проточного радиохимического анализа фракционного состава почвенной вытяжки, пресной воды и других природных растворов с относительно низкой удельной активностью не возможно.

В целом обзор современных инструментальных и комбинированных методов определения форм состояния микрокомпонентов и радионуклидов показывает значительный

прогресс в этой области, приведший к интенсивному накоплению фактической информации о формах переноса микрокомпонентов прежде всего в природных водных системах, исследованию роли растворенного и коллоидного органического вещества в эволюции форм состояния неорганических микрокомпонентов. Седует отметить (см. рис.1.2.), что развитие комбинированных методов исследования состояния микроколичеств элементов в природных и технических растворах, получившее новый импульс с появлением последнего поколения измерительной аппаратуры (масс-спектрометрия, инверсионная вольтамперометрия, EXAFS, лазерная флуоресцентная спектроскопия, SdFFF и др.) расширило концентрационный диапазон изучения реакционной способности микрокомпонентов. Однако работы по исследованию состояния в области гидрогеохимии, радиоэкологии отстают в плане теоретического моделирования гетерогенных процессов с участием различных форм состояния микрокомпонентов. В этой связи остаются актуальными теоретические результаты, полученные к настоящему времени радиохимическими и радиоаналитическими исследования по моделированию взаимосвязи сорбционного поведения микрокомпонентов и их физико-химического состояния [7-9,75,83,84,140-173].

### ***1.2. Теоретическое моделирование реакционной способности гетерогенных форм микрокомпонентов, основанное на методе распределения.***

Актуальность развития методов моделирования сорбционного поведения микрокомпонентов и радионуклидов связана с возрастающей необходимостью в объективной оценке физико-

химических последствий радионуклидного и элементного загрязнения водных сред при выработке контрмер по предотвращению загрязнения. Обзор публикаций последнего десятилетия по данной проблеме показывает определенное несоответствие между обилием накопленных экспериментальных фактов по физико-химическим формам миграции микрокомпонентов в природных водных растворах, формальным характеристикам распределению в системах типа «жидкость – твердое» с одной стороны, и ограниченным набором физико-химических моделей, устанавливающих в рамках метода распределения взаимосвязь химического состава микрокомпонентов (как правило их ионно-молекулярных форм) с составом контактирующих фаз жидкости (электролит природного или технического происхождения) и твердого (искусственный или природный полифункциональный ионообменный сорбент, экстрагент, минеральный или органический коллоид, материал почвы, рассматриваемый как слабокислотный катионит).

Со времен классических работ школы И. Е. Старика [7] отечественный подход в физико-химическом моделировании сорбционных процессов строится на учете химического и физико-химического состояния микрокомпонента и развивается в направлении обобщенного описания гетерогенных равновесий отдельных моно-, и полиядерных форм на монофункциональном ионите в концентрационной области закона Генри. При этом учитываются побочные явления комплексообразования, коллоиднообразования и/или образования данным микрокомпонентом адсорбционных коллоидов (псевдоколлоидов) в водной фазе. Инструментом моделирования указанных процессов как ранее, так и в настоящее время служит аппарат равновесной

термодинамики гетерогенных систем [8, 9, 140-143, 151-173], допускающий возможность последовательного усложнения моделей ионообменной или молекулярной сорбции – коллоидообразования с учетом таких особенностей природных сорбентов, как их полифункциональность, зависимость констант обмена от концентрации ионов водорода и концентрации самого микрокомпонента, возможности присутствия в водной фазе органических коллоидов классов гуминовых и фульвокислот [96, 97, 140-154].

В работах [8, 140-143, 151, 152,] сформулирован ряд новых идей, расширяющих возможности обобщения данных сорбционного эксперимента в рамках метода распределения на область равновесных и неравновесных систем, содержащих как ионно-молекулярные формы микрокомпонента, так и коллоидные формы. В рамках аквакислотной модели гидролиза без полимеризации рассмотрено соотношение сорбционных и коллоидных свойств микрокомпонента – многозарядного катиона при образовании им истинно-коллоидного состояния труднорастворимого гидроксида и псевдоколлоидного гидроксидной природы. Показано [8, 141], что микрокомпонент проявляет максимум коллоидных свойств при рН изоэлектрической точки системы, точка максимума на " $\varepsilon - pH$ " изотерме сорбции единственная и связана с минимумом растворимости истинного гидроксидного коллоида, образованного данным микрокомпонентом. Для случая адсорбции ионно-молекулярных форм микрокомпонента на частицах примесного коллоида катионообменной природы форма изотермы сорбции " $\varepsilon - pH$ " может иметь сложный профиль – единственный максимум, максимум и седлообразную точку, либо два максимума и минимум, причем положение на оси рН седлообразной точки

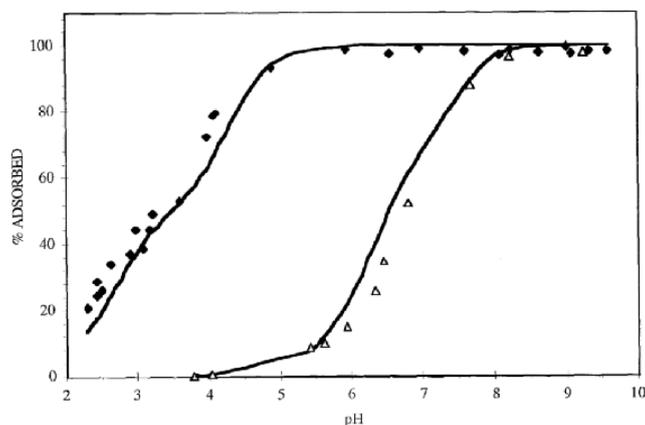
отвечает максимуму проявления псевдоколлоидных свойств микрокомпонента [146]. Эти признаки могут быть использованы при определении форм ионно-коллоидного состояния микрокомпонентов методом распределения. Отмечается, что на основе сорбционного эксперимента может быть сделано заключение о степени достижения равновесия между всеми физико-химическими формами состояния микрокомпонента и вводится критерий (арбитражный признак)

$$p = \frac{\partial \lg \varepsilon}{\partial \lg [m]} \quad , \quad p = 1 \quad , \quad (1.3.)$$

где значок  $\varepsilon$  характеризует отношение массы микрокомпонента в сорбенте, используемом для исследования состояния, и в равновесном с ним растворе (включая содержание и ионных и коллоидных форм). Неравенство величины  $p$  единице является признаком отсутствия в сорбционной системе равновесия вследствие замедленности процессов межсортового распределения форм микрокомпонента за время установления эмпирического сорбционного равновесия. Подобные системы особенно часто встречаются в природных водных растворах и получили наименование инертных систем [8]. Величина  $p$  в общем случае является сложной функцией термодинамических и кинетических параметров обмена ионно-молекулярных форм микрокомпонента, кинетических характеристик сорбции и старения отдельных форм состояния примесных и собственных коллоидов; анализ этой функции требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований. Приведенные в [8, 140-143, 151,152] данные показывают, что анализ результатов сорбционных экспериментов в координатах уравнения (1.3) позволяет констатировать состояние данного микрокомпонента в растворе как набор инертных форм и

определить количественный состав различных слабосвязанных форм, включая наличие и долю несорбирующихся (как правило коллоидных) форм микрокомпонента.

В цитируемые работы не рассматриваются такие факторы



**Рис.1.14.** Сопоставление экспериментальных данных (точки) и расчета по неэлектростатической модели поверхностного комплексообразования (линии) для сорбции Pu(IV) (черные точки) и Pu(V) (светлые точки) осадками FeOОН в зависимости от pH, [160].

сорбционной системы, как изменение емкости, констант диссоциации ионообменных групп коллоидных частиц при образовании ими сорбционных коллоидов. Детализация сорбционных моделей с учетом этих факторов была проведена позже в связи с исследованием миграции микрокомпонентов и радионуклидов в почвенных и поверхностных водах. Так, в [153,154] процессы статики и динамики сорбции актинидов в системе «водный раствор – минеральная фаза» рассматриваются с позиций поверхностного комплексообразования микрокомпонентов на гидратированных оливинах, кварце, гидроксидах алюминия, кремния, кальция с учетом заполнения ионообменной емкости сорбента отдельными ионно-молекулярными формами по закону Лэнгмюра. Например, состояние каждой  $j$ -й формы U(VI), Np(VI) с

равновесной концентрацией в растворе  $c_j$  из общего их числа  $n$ , их вклад в интегральную величину адсорбции  $a_{ads}$  оценивается на основе соотношения (1.4)

$$a_{ads} = \sum_{j=1}^n a_{\max,j} \frac{b_j c_j}{1 + b_j c_j}, \quad b_j \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads,j}^0}{RT}\right), \quad (1.4)$$

где коэффициенты  $b_j$  связаны с энергией адсорбции Гиббса индивидуальных форм. Используя список наиболее вероятных для данного раствора комплексных частиц урана, их константы устойчивости и решая обратную задачу конкурентной адсорбции по (1.4) оценивают наблюдаемые значения  $b_j$  по которым ранжируют вклад форм ионного состояния в интегральную адсорбция микрокомпонента [154]. Согласно этим данным наиболее сорбционно активными формами миграции нептуния являются гидроксокомплексы  $NpO_2(OH)^0$  и  $NpO_2(OH)_2^-$ .

Примером комплексного использования модельных реакций, имитирующих различные типы взаимодействия водного раствора микрокомпонента с геологическими породами могут служить данные [155], где в связанных в сеть химических реакторах воспроизводятся превращения отдельных химических форм U(IV) в реакциях комплексообразования, сорбции гранитными породами, растворения и осаждения. Проведение этих специфических реакций с учетом взаимодействия в потоке (реакторах открытого типа) позволяет воспроизвести некоторые главные черты процесса массопереноса микроколичеств урана в реальных гетерогенных системах. Важным методологическим элементом теоретических методов моделирования реакционной способности микрокомпонента как набора конечного числа физико-химических форм состояния его в гетерогенной системе является необходимость

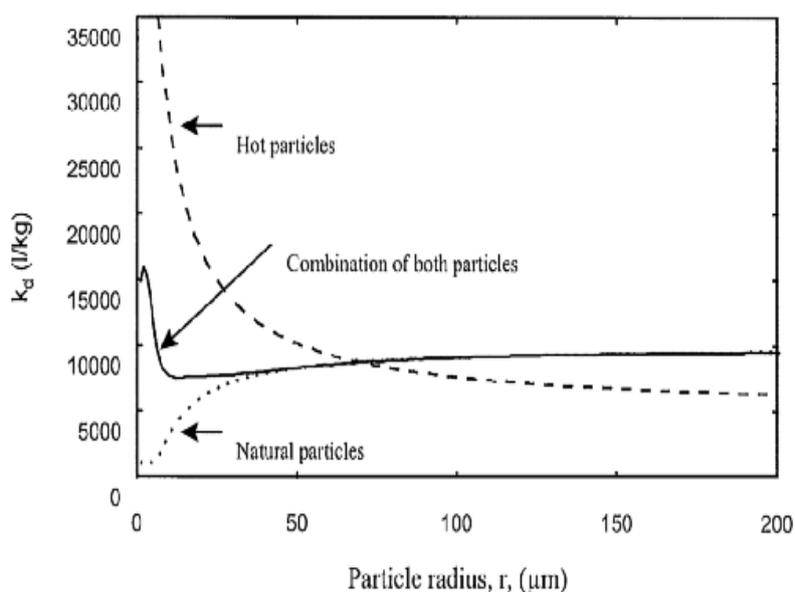
формирования и пополнения базы данных по состоянию, содержащей термодинамические характеристики устойчивости ионно-молекулярных комплексов отдельных валентных состояний металлов в водном растворе, эффективные константы образования гетерогенных комплексов с представителями классов гуминовых и фульвокислот, константы гетерогенного ионного обмена и поверхностного комплексообразования для геохимически значимых индивидуальных фаз и минералов. Работа [156] дает пример моделирования факторов и форм миграции микрокомпонентов в природных водных системах в форме ионов, молекул и адсорбционных коллоидов [157-159] путем использования баз термодинамических данных, характеризующих гетерогенное взаимодействие микроколичеств двухзарядных катионов Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb (в форме простых аква-ионов а также карбонатных, хлоридных, сульфатных и фульватных комплексов) с взвешенным веществом речной воды, морской воды и эстуария на основе модели поверхностного(гетерогенного) комплексообразования [152,153].

Отмечая ограничения, связанные с необходимостью независимой оценки значительного числа параметров гетерогенного взаимодействия отдельных химических форм микрокомпонентов в рамках данной модели, авторы [160] предлагают более простой подход (неэлектростатическая модель поверхностного комплексообразования в концентрационном приближении [161]) для моделирования миграционного поведения радионуклидов U(VI), Am, Pu(IV, V), Np, Sm, Sr в растворах в присутствии гидроксида железа и карбоната кальция. В работе использован большой массив литературных данных по гетерогенным константам сорбции микроэлементов, данные по константам гидролиза, растворимости. Результаты применения данной модели хорошо согласуются с

наблюдаемым сорбционным поведением радионуклидов в режиме статического эксперимента (см. рис.1.14) и показывают, что основной вклад в задержку Np, Pu и Eu почвой вносят гидроксид железа и карбонат кальция; удержание Am(III) и Eu(III) карбонатом является преобладающим процессом. Недостатком использованной в работе [160] модели является отсутствие в ней возможностей включить в систему ионно-сорбционных равновесий истинно-коллоидные формы состояния обсуждаемых радионуклидов.

Выше отмечалось, что роль коллоидного состояния трансактинидных элементов в их переносе с природными водными растворами весьма значительна. Обзор литературных данных, характеризующих коллоидные формы состояния трансактинидов позволяет представить тенденции в формировании коллоидного состояния этих элементов в зависимости от гидрохимических показателей водной среды [162]. Роль истинно коллоидного состояния в гидроксо-соединениях плутония возрастает с уменьшением степени окисления плутония в порядке  $Pu^{4+} > PuO_2^{2+} > Pu^{3+} > PuO_2^+ > PuO^{2+}$ , где гидроксид  $Pu(OH)_4$  имеет наименьшую величину произведения растворимости, оставаясь устойчивым коллоидным состоянием в растворах с pH более 2 в течение нескольких лет. В этом же ряду изменяется и тенденция к полимеризации гидроксо-комплексов плутония, чему способствует рост температуры. Растворимость  $Am(OH)_3$  относительно высока ( $pSP = 21,0 - 24,3$ ), однако в карбонатных растворах образование истинных коллоидов трехвалентного америция наблюдается при его концентрациях  $10^{-9}$  моль/л и имеет выраженный максимум при pH 7. Для кислых растворов с pH менее 2 характерно образование псевдоколлоидного состояния, а в щелочной среде образуются

истинные коллоиды с низкой сорбционной активностью. Гидроксид  $\text{Th}(\text{OH})_4$  значительно менее растворим, причем в среде неорганических электролитов выражена склонность к образованию полимерных гидроксо-комплексов тория. Коллоидообразование  $\text{Th}(\text{IV})$  в природных растворах мало изучено, однако по данным ультрафильтрации проб грунтовых вод констатируется вероятность образования  $\text{Th}(\text{IV})$  как адсорбционных коллоидов, возможно, за счет взаимодействия с кремнекислотой, так и истинных коллоидов. Коллоидообразование урана отмечается при анализе продуктов коррозии отработанного топлива, остеклованных и



**Рис.1.15.** Изменение с фракционным составом коэффициента распределения микрокомпонента  $K_d$  для сорбционного коллоида (Natural particles), истинно коллоидного состояния (Hot particles) и их комбинации в донных отложениях (Combination) [164].

цементированных отходов; методами просвечивающей электронной микроскопии идентифицированы фазы истинного коллоидного состояния урана в форме фаз  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  размером (20-50 нм) и  $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (50-100 нм), [163]. Наиболее устойчивые валентные формы урана —  $\text{U}(\text{IV})$  в восстановительных условиях и  $\text{U}(\text{VI})$  в

окислительных условиях, что предполагает механизм миграции урана, при котором коррозия вызывает появление подвижных уранил-ионов в окислительной обстановке, из перенос к восстановительному барьеру и переход урана в форму труднорастворимого коллоида  $U(OH)_4 \cdot nH_2O$ . Для нептуния в природных растворах установлена наиболее устойчивая валентная форма  $Np(V)$  и относительно высокое значение растворимости  $NpO_2OH$  делает маловероятным образование им истинного коллоидного состояния, и основной гетерогенной формой переноса нептуния может быть сорбционный коллоид с участием гидроксидов и гуминовых кислот. В восстановительной среде, способствующей образованию  $Np(IV)$  методами ультрафильтрации зафиксировано существование истинных коллоидов  $Np(OH)_4$  с широким распределением частиц по размерам.

Приведенные выше факты говорят о том, что гетерогенная составляющая форм состояния микрокомпонентов может выступать определяющим фактором его реакционной способности и переноса в водных растворах. Это подразумевает необходимость дальнейшего исследования механизмов формирования, разрушения и взаимодействия с потенциальными сорбирующими фазами истинно коллоидных и псевдоколлоидных форм радионуклидов и микрокомпонентов, важность разработки таких методов и моделей их сорбционного поведения которые бы учитывали термодинамическую специфику коллоидного состояния как состояния естественной микрогетерогенности.

Новый теоретический метод оценки соотношения естественных и техногенных форм коллоидно-взвешенного состояния радионуклидов в донных отложениях с помощью анализа

зависимости коэффициента распределения радионуклида твердой фазой от размера частиц приведен в [164]. Идея метода состоит в установлении взаимосвязи между размером  $r$  сорбционного коллоида и коэффициентом распределения микрокомпонента между коллоидной частицей с удельной активностью  $a_{sp}$  и водной фазой с удельной активностью  $a_w$ ,  $K_d = \frac{a_{sp}}{a_w}$ :

$$\frac{da_w}{dt} = -k_1 a_w + q m_{sl} * 10^{-6} a_{sp}, \quad \frac{da_{sp}}{dt} = -q_1 a_{sp} + \frac{k_1}{m_{sl} * 10^{-6}} a_w. \quad (1.5)$$

Здесь  $k_1$  и  $q$  коэффициенты адсорбции и десорбции микрокомпонента,  $m_{sl}$  - полная масса сорбированного микрокомпонента в поверхностном слое сферической коллоидной частицы толщиной  $\zeta$ , числовой коэффициент является параметром размерности. Из этого уравнения следует соотношение между величиной  $K_d$  и размером частицы сорбционного коллоида:

$$K_d = \frac{a_s}{a_w} (1 - (1 - \frac{\zeta}{r})^3) + \frac{a_c}{a_w} (1 - \frac{\zeta}{r})^3, \quad (1.6)$$

где  $a_s$  и  $a_c$  - удельная активность частицы в поверхностном слое  $\zeta$  и в центре частицы. Уравнение (1.6) позволяет установить различие между сорбционным коллоидом, образующимся за счет распределения ионных форм микрокомпонента на взвешенном веществе и «горячими частицами» истинно коллоидной формы радионуклида (микрокомпонента). В случае сорбционного коллоида  $a_c = 0$  и величина  $K_d$  пропорциональна множителю  $(1 - \frac{\zeta}{r})^3$ ; для природных радионуклидов с относительно высокой растворимостью в воде  $a_s < a_c$  и  $K_d$  асимптотически увеличивается с

ростом размеров частиц до величины  $K_{do} = \frac{a_c}{a_w}$ , рис.1.15.

Применение данной модели позволило установить в продуктах седиментации соотношение природной и техногенной активности  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{234}\text{Th}$ , возникающих в результате сброса в речную воду отходов предприятия по получению фосфогипса.

В работах [165,166] обсуждается новый вариант определения комплексных форм ионного состояния микрокомпонентов с помощью анализа изотерм в условиях переменного отношения массы раствора и ионита [8]. Методика ионообменного титрования заключается в сравнении концентрации ионов микрокомпонента  $M$ , сорбированных ионитом ( $c$ ) и их общей концентрации ( $c_{tot}$ ) при изменении массы внешнего раствора ( $V$ ). Соотношение между экспериментально определяемыми переменными  $c - V$  находят из уравнения

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_{tot}} + \left( \frac{\alpha_M}{wKc_{tot}} \right) V, \quad (1.7)$$

где  $\alpha_M$  - коэффициент побочных реакций комплексообразования металла  $M$ ,  $K$  - отношение концентраций  $M$  в фазе ионита и свободного катиона в растворе,  $w$  - масса раствора электролита во внутреннем объеме ионита, функционально связанная с его массой. Применяя процедуру анализа сорбционных равновесий исследуемого микрокомпонента  $M$  по (1.7) совместно с независимым определением его аналитической концентрации  $c_{tot}$  в исследуемом растворе, можно определить долю комплексных форм микрокомпонента  $\alpha_M$ , являющуюся основной количественной характеристикой данного метода. Авторами [166] показано, что данный метод применим для определения содержания и анализа ионного состояния  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Cu(II)}$  в морской воде,

позволяет получить численные значения коэффициента побочных реакций, их зависимость от рН. Недостатком данного метода является лежащие в его основе допущения о том, что все химические формы определяемого микрокомпонента являются сорбируемыми и сорбция происходит в соответствии с механизмом поверхностного комплексообразования; сценарии присутствия и участия в равновесиях с ионитом несорбирующихся ионных, а также коллоидных форм микрокомпонента не рассматриваются, также как и возможных побочных сорбционных реакций микрокомпонента с материалом пробоотборника [167,168]. Наличие несорбирующихся ионных комплексов микрокомпонентов в природных растворах фиксируется и является фактором, требующим обязательного учета в сорбционных моделях [169].

Кинетический метод исследования состояния, основанный на наблюдении распределения микрокомпонента между жидкой и твердой фазами во времени дает возможность наблюдать стадийность сорбции отдельных форм, фиксировать присутствие ионных и коллоидных форм микрокомпонента, оценивать лимитирующую стадию процесса распределения в зависимости от состава жидкой и твердой фаз [7,9]. Более детальный анализ формальной кинетики сорбции системы взаимосвязанных равновесных ионных форм в присутствии сорбционных коллоидов и/или истинных коллоидов проведен в работах [170-173].

Эти авторы развивают представления о реакционной способности системы разнородственных частиц [8] - взаимосвязанных физико-химических форм микрокомпонента, в рамках аквакислотной теории и опираясь на результаты моделирования подобных равновесных сорбционных систем [8, 140-143, 146], ставя целью установление общих и индивидуальных

признаков соответствия между физико-химическим состоянием сорбционной системы и формой кинетических изотерм сорбции.

Влияние псевдоколлоидного состояния сорбата на кинетику перехода изначально равновесной произвольной системы истинно растворенных форм (I) и адсорбционного коллоида (II), сформированного микрокомпонентом, в сорбированную форму (III) рассмотрено в [170]. Появление в равновесной системе



сорбента, специфичного к ионным формам (I) обратимое равновесие (1.8) начинает сдвигаться влево за счет возникновения потока сторону накопления формы (III):



при условии, что микрокомпонент распределяется между ионной составляющей и формой адсорбционного коллоида, но коллоид как целое в сорбционном потоке не участвует. Если скорость установления равновесия в ионной подсистеме (I) значительно выше чем в остальных подсистемах, стационарная система (1.9) ведет себя с кинетической точки зрения как состояние, представленная единственной сорбирующейся формой [170].

Принимая внешнедиффузионную стадию лимитирующей во всех элементах схемы (1.9), потоки микрокомпонента можно описать системой уравнений (1.10), в которой нижние индексы при концентрации  $C$ , сортовых коэффициентах распределения  $k$  и коэффициентах внешнедиффузионного массопереноса  $\beta$  относятся к состояниям микрокомпонента в графе (1.9),  $t$  - время эксперимента:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{II}}{dt} &= \beta_{I-II} \cdot (k_{I-II} C_I - C_{II}), \\ \frac{dC_I}{dt} &= \beta_{I-II} \cdot \frac{V_{II}}{V_I} (C_I - k_{I-II} C_I) + \beta_{I-III} \cdot \frac{V_{III}}{V_I} (C_{III} - k_{I-III} C_I), \\ \frac{dC_{III}}{dt} &= \beta_{I-III} (k_{I-III} C_I - C_{III}); \\ C_{II}(t=0) &= C_{II}^0, \quad C_I(t=0) = C_I^0, \quad C_{III}(t=0) = 0 \end{aligned} \quad (1.10)$$

Первое и третье уравнения описывают потоки из коллоида в раствор и из раствора в сорбент, второе уравнение отражает скорость изменения концентрации микрокомпонента в растворе в процессе сорбции. Решение системы (1.10) в аналитической форме дает следующие частные сценарии поведения системы (1.8). Если переход микрокомпонента из коллоидного состояния в растворенное идет быстрее, чем сорбция растворенных форм, из кинетической кривой сорбции выявить коллоидное состояние невозможно и форма кривой отвечает случаю внешнедиффузионного режима (обратимая реакция первого порядка). Если химическая стадия в растворе, включающая комплексообразование, редокс-процессы, взаимодействие с коллоидными частицами является лимитирующей, кинетическая изотерма имеет в координатах реакции первого порядка два линейных участка, разделенных областью с монотонно уменьшающимся угловым коэффициентом. Этот случай формально подобен поведению системы в области внутренней или смешанной диффузии, однако угловой коэффициент начального участка имеет смысл скорости сорбции ионных форм, а конечного участка – скорости десорбции микрокомпонента из псевдоколлоида. Более того, присутствие псевдоколлоидного состояния микрокомпонента делает неоднозначным результат проведение кинетического эксперимента по исследованию ионного состояния и выявлению внутридиффузионного механизма сорбции методом прерывания,

поскольку приводит к одним и тем же последствиям [171]. Эти выводы являются следствием изоморфизма явлений сорбции и комплексообразования [151,152], показывая необходимость независимого контроля ионной и коллоиднодисперсной подсистем при кинетическом исследовании состояния микрокомпонента в растворе, а также важность дальнейших поисков индивидуальных признаков сорбционного появления микрогетерогенности.

Исследование методами кинетического моделирования более сложной системы, включающей переход ионно-молекулярных форм (I), в сорбент (III) в присутствии сорбционного (II) и истинного коллоида (IV) показывает [172], что в случае замедленности процессов перехода микрокомпонента из форм (II) и (IV) в форму (I) в соответствии с графом (1.11),



где простой стрелкой обозначены необратимые, а двойной – обратимые стадии, на изотерме кинетики сорбции (накопления формы (III)), может наблюдаться до трех линейных участков. Если отдельными экспериментами (ультрафильтрация, электрофорез и т.д.) доказано наличие трех различных физико-химических состояний микрокомпонента, (I), (II) и (IV), их долевой состав в исследуемом растворе может быть определен из формального анализа изотермы кинетики сорбции в координатах обратимой реакции 1-го порядка. Дополнительную информацию о наличии в растворе коллоидного состояния микрокомпонента может дать применение метода сорбционного эксперимента в динамических условиях. Моделирование этого процесса для системы ионных и псевдоколлоидных форм в проточной колонке показывает, что при

внешнедиффузионном режиме сорбции проскок микрокомпонента в первых фракциях фильтрата определяется в основном коллоидной формой [173] и может служить мерой ее присутствия в растворе.

Рассмотренные теоретические методы определения форм переноса микрокомпонентов в природных и техногенных растворах, модели их сорбционного поведения позволяют получить представление о взаимосвязи физико-химического состояния микрокомпонента с его сорбционным поведением в статических и динамических условиях. Эти представления лежат в основе методов определения ионно-молекулярной и коллоидной составляющих форм переноса, включая оценку формы распределения коллоидных частиц по размерам, коэффициентов распределения «раствор – коллоид», «раствор – почва». Они применяются в современных методиках определения фазовой принадлежности форм микрокомпонентов и радионуклидов по степени их химической связанности с почвами, взвесями и коллоидами на основе последовательной экстракции химическими реагентами [1, 21, 84, 174-185].

### ***1.3. Выводы.***

Многие проблемы состояния до сих пор далеки от разрешения. Ограниченная чувствительность делает неэффективным определение химического и фазового состава в реальных растворах микрокомпонентов инструментальными и комбинированными методами. Поэтому сохраняет актуальность проблема поиска возможностей экспериментального определения химического состава комплексных ионов на основе методов распределения

непосредственно в реальных многокомпонентных водных растворах без отбора и консервации проб.

Непосредственное определение химического состава в подсистеме ионно-молекулярных форм микрокомпонента является необходимым условием последующего выбора адекватной модели описания его сорбционного поведения и достоверной оценки миграционной способности в исследуемой гетерогенной водной среде и требует дальнейшего совершенствования методик выбора стандартного состояния, разделения и химической идентификации отдельных химических форм. Однако наибольшая неопределенность при анализе и моделировании форм миграции связана с применением метода распределения в изучении коллоидного состояние микрокомпонентов. Как видно из обзора литературных данных, до сих пор не выявлены индивидуальные черты, отличающие физико-химическое поведение микрокомпонента в форме истинного коллоида труднорастворимого соединения и сорбционного коллоида. Отсутствуют теоретически и экспериментально обоснованные способы определения фазового и химического состав коллоидов. Результаты теоретического анализа физико-химического поведения отдельных форм коллоидного состояния не подкреплены экспериментальными доказательствами соответствия модельных представлений о равновесных процессах перераспределения и кинетических механизмах переноса ионных форм микрокомпонента из объема раствора в коллоидную частицу и/или к обменным центрам сорбента реальному химическому состоянию как микрокомпонента, так и самого сорбента. Тот факт, что появление и распад истинного коллоидного состояния, вызванного образованием пересыщенных растворов, или сорбционных коллоидов принципиально изменяет фазовый состав

микрокомпонента в растворе не находит отражения в известных моделях сорбционных систем также, как и учет метастабильного, неравновесного характера системы коллоидных частиц в разбавленных и ультраразбавленных растворах электролитов. Недостаток эмпирических данных по химическому и фазовому составу форм микрокомпонента в сорбенте и сорбате ведет к преувеличению роли отдельных механизмов коллоидообразования и является предметом длительных научных дискуссий, не завершенных по настоящее время [7-9, 75, 140, 144, 151, 164].

Одной из важнейших в теоретическом и практическом плане является проблема реакционной способности самих коллоидных форм, образуемых стабильными и радиоактивными элементами в разбавленных растворах электролитов. Согласно сложившимся представлениям, сформированное коллоидное состояние микрокомпонента в форме истинного, сорбционного коллоида, или их композиции делает его недоступным для сорбционного выделения (несорбирующимся) методами ионного обмена, экстракции, электроосаждения [7-9, 75, 140]. Поэтому средствами управления коллоидным состоянием остаются энергетически затратные физико-химические процессы, основанные на воздействии на коллоиды внешних полей, фильтрации в пористой среде.

С другой стороны, следовые коллоиды [9] обладают признаками химически индивидуальных частиц, – размером, поверхностным зарядом, химическим составом, способностью к ассоциации и диссоциации и, следовательно, могут вовлекаться гетерогенной средой в процессы межфазного распределения. Имеются экспериментальные данные, подтверждающие возможность участия следовых коллоидов в сорбционных процессах [186, 187]. Этот

класс химических и коллоиднохимических процессов практически не изучен, требует детального теоретического осмысления и экспериментального исследования, однако понимание этих процессов открывает перспективу новым селективным методам управления коллоидным состоянием микрокомпонентов в растворах, актуальность создания которых не вызывает сомнений вследствие значительной, а в ряде природных систем определяющей роли коллоидного состояния в переносе микрокомпонентов вообще и радионуклидов в частности [106-125, 132-139, 96,97,140-159].

Таким образом, развитие теории состояния микрокомпонентов в водных средах как самостоятельного научного направления, объединяющего методы теоретической и экспериментальной физической химии, химического, радиохимического, геохимического анализа в целях определения химического и фазового состава отдельных форм реагирующих частиц, описания равновесных и кинетических параметров их конкурентного взаимодействия между собой и со средой, выработки адекватных методов управления специфическими конкурентными реакциями с участием ионных, коллоидных и взвешенных форм микрокомпонентов в условиях их естественной микрогетерогенности в искусственных и природных водных системах продолжение исследований в следующих направлениях. Разработка на основе экспериментальных методов распределения универсального подхода к химической идентификации форм ионно-молекулярного состояния микрокомпонентов и радионуклидов в многокомпонентных растворах электролитов и природных растворах. Экспериментальное и теоретическое исследование статистики и кинетики сорбции микрокомпонентов с целью выявления индивидуальных признаков поведения их ионно-молекулярных,

истинно коллоидных форм и адсорбционных коллоидов в равновесных и неравновесных системах. Исследование явления коллоидно-химической экстракции следовых коллоидов, образуемых неорганическими соединениями в пересыщенных растворах, как составной части общего метода определения фазового состояния микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах.

## **2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФОРМ ИОННО-КОЛЛОИДНОГО СОСТОЯНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В РАСТВОРАХ МЕТОДАМИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ.**

### **2.1. *Исследование ионно-коллоидного состояния Hg(0,I,II), Au(I,III), Ag(I), Bi(III) в растворах NaCl и природных водах.***

Исследования в области синтеза новых элементов, химической идентификации впервые синтезируемых нуклидов, так называемых сверхтяжелых элементов (СТЭ), направленный поиск возможных долгоживущих изотопов СТЭ в природных объектах остается одной из главных проблем фундаментальной радиохимии. Публикации последних лет свидетельствуют о том, что основным направлением в решении вопроса о возможности существования СТЭ в природе стал теоретический и экспериментальный поиск условий синтеза новых ядер на пучках тяжелых ионов [188- 199]. Первоначальные теоретические исследования возможных ядерных свойств элементов с  $Z > 100$ , проводившиеся на основе теории ядра без учета оболочечных эффектов, указывали на близость времени жизни СТЭ относительно известных типов распада к возрасту Солнечной системы, и сопровождалась оптимистическими оценками вероятности появления таких ядер при нуклеосинтезе по механизму  $r$ -процесса. Учет оболочечных поправок к энергии ядра приводил к заключению о повышенной устойчивости ядер из области дважды магических чисел ( $Z=114$ ,  $N=184$ ) и возможности существования СТЭ в природных объектах. Однако поиск природных излучателей с предполагаемыми типами распада не привел к положительным результатам при анализе природных минералов, содержащих повышенные количества легких аналогов СТЭ по периодической системе, образцов лунной породы, чистых металлов, космических

лучей [195 -196]. Вместе с тем, в отдельных образцах метеоритного вещества, природных гидротермальных растворов, морской воде была обнаружена активность спонтанного деления, не относящаяся к природным образцам урана, а позднее проведена химическая переработка и значительное обогащение этих природных концентратов, содержащих атомы спонтанно делящегося элемента (или группы элементов) [197 – 199]. Качественный анализ химического поведения неизвестной природной спонтанно делящейся активности в процессах концентрирования позволил отметить определенную близость их химических свойств со свойствами Po, At, Bi, Au, а также доказать отсутствие в концентратах и природной воде техногенных радионуклидов с аналогичными или близкими схемами распада [200, 201]. Этот вывод совпадает с данными независимого исследования естественной радиоактивности в термальных водах [192 – 194].

Опыты по синтезу далеких трансурановых элементов, проведенные в период конца 80-х годов, обнаружили, что несмотря на стабилизирующий оболочечный эффект [202], ведущий к уменьшению вероятности распада составного ядра путем альфа-эмиссии и спонтанного деления, экстраполяция известных к тому времени ядерных свойств на область  $Z = 110 - 126$  не оставляла надежд на существование в природных объектах СТЭ в скольконибудь заметных количествах. В то же время, дальнейшее развитие теоретических представлений о ядерных взаимодействиях, в частности учет возможности образования замкнутых нуклонных оболочек в области деформированных тяжелых ядер в рамках так называемой макро- микроскопической теории [202 – 204], и ее экспериментальное подтверждение в опытах по синтезу изотопов  $^{265}_{106}$  и  $^{266}_{106}$  [205] вновь привлекли внимание к физическим

аргументам в пользу гипотезы о возможности получения ядер в области дважды магического изотопа  $^{298}114$  с периодом полураспада порядка сотен и даже тысяч лет. Как подчеркивается в [205], столь высокая стабильность ядер СТЭ позволяет изучать химических свойств новой группы элементов периодической системы, а учитывая известную неопределенность в теоретических оценках времени жизни ядер сверхтяжелых элементов, составляющую, как правило, не менее 4 - 5 логарифмических единиц [202], не исключена вероятность того, что СТЭ сохранились и могут быть сконцентрированы из природных объектов. Последние результаты в области синтеза СТЭ с  $Z=114$  и  $Z=116$  [206] экспериментально подтверждают как гипотезу о существовании острова стабильности в области дважды магических ядер с  $Z=114-122$ , так и обоснованность продолжения исследований по поиску СТЭ в природе. Первое систематическое исследование по поиску СТЭ в природных условиях было предпринято ЛЯР ОИЯИ под руководством Г.Н. Флерова в термальных рассолах полуострова Челекен (юго-восточный Каспий) и в морской воде в связи с их значительным обогащением тяжелыми летучими металлами за счет привнесения летучих компонентов из сравнительно мало дифференцированного вещества мантии [197-201]. Одна из важных задач данного исследования была сформулирована Г.Н. Флеровым как проведение детального изучения и моделирования физико-химических форм состояния микрокомпонентов, ближайших элементов – аналогами СТЭ по Периодической системе Д.И. Менделеева в природной воде, с целью определения наиболее вероятных химических и геохимических условий их переноса с природной водой и выбора обоснованных методов концентрирования СТЭ [189, 197, 199].

В соответствии с данной постановкой задачи нами было выполнено исследование, включавшее разработку адекватных методик определения ионно-молекулярного химического состава микрокомпонентов в природных хлоридно-натриевых растворах (челекенские хлоридно-натриевые гидротермы, морская вода и ее имитат, растворы хлорида натрия), установление связи между химическим состоянием и сорбционным поведением ионных форм микрокомпонентов в природной воде. Учитывая результаты анализа литературных данных, приведенные в первой главе, методологическую основу исследования составляли комбинированные методы, сочетавшие инструментальные радиометрические и спектрометрические методы измерения ( $\alpha$ -,  $\gamma$ -спектрометрия, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, масс-спектрометрический и эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой) и комплекс препаративных методов распределения (фронтальная и элюэнтная хроматография, тонкослойная хроматография, электрофорез в пористой среде, ультрафильтрация, ультрацентрифугирование, сорбция на органических и композиционных органо-неорганических сорбентах).

### **2.1.1. Физико-химическое состояние и концентрирование микроколичеств ртути из челекенской воды.**

Исследование химического состояния микроколичеств ртути в гидротермальных хлоридно-натриевых рассолах обусловлено тем, что ртуть не только является гомологом СТЭ с  $Z=112$ , но может образовывать наиболее летучие среди бр-, бd-элементов периодической системы соединения с основными компонентами

челекенских гидротерм. Кроме того, для ртути в соединениях характерна поливалентность, что сближает ее поведение с поведением предполагаемых сверхтяжелых аналогов [ 207-209 ].

Учитывая сложность химической идентификации комплексных соединений инструментальными методами при уровне концентрации, соответствующем природному фону ртути в термальных растворах ( $10^{-7} - 10^{-10}$  моль/л [210]), а также нагрев пористого слоя при разделении химических форм микроэлементов методом электрофореза, в качестве основных методов исследования были использованы методы тонкослойной хроматографии с обращенными фазами (ТСХ) и сорбционного распределения на селективных сорбентах [207]. В опытах использовался химически и радиохимически чистый препарат  $^{203}\text{Hg}$  в виде хлорида ртути (II) фирмы «Изотоп». Радиометрические измерения проводили на установке УМФ-1500м, совмещенной с пересчетным прибором ПП-2м и детектором СБТ-13. Тонкослойная хроматография выполнялась на стандартных полосках хроматографических пластин марки «Силуфол» восходящим методом с длиной пробега фронта подвижной фазы исследуемого раствора 11 см. В точку старта наносилась аликвота пробы радионуклида 10 мкл, время сушки после нанесения пробы – 60 мин., процедура хроматографирования проводилась в соответствии с рекомендациями [211, 212]. По окончании хроматографического процесса полоски подвергали радиометрированию со сканированием по длине образца и, в отдельных случаях, проводили измерения отдельных секций хроматограмм. Величину относительной подвижности отдельных химических форм ( $R_f$ ) определяли по положению максимумов – активности радионуклида, подбирая время измерения и скорость сканирования для достижения 10%-й относительной погрешности

радиометрирования при 95%-й доверительной вероятности. В качестве подвижной фазы служили растворы перекристаллизованных солей квалификации не ниже «чда» на дважды перегнанной дистиллированной воде, и природная челекенская вода (возраст воды – 4 месяца с момента отбора на устье скважины Г-16). Температуру при хроматографических и сорбционных экспериментах поддерживали в пределах точности 2<sup>0</sup>С используя термостат УТУ-2/77. В качестве сорбента применяли сульфид меди(II), нанесенный на гранулы химически чистой целлюлозы размером 0,2-0,5 мм с удельным содержанием 0,25 ммоль/г [213]. Статику сорбции проводили в полиэтиленовых пробирках с притертой крышкой, что позволяло исключить сорбцию микроколичеств ртути стенками. Элементный состав сульфида меди после сорбции определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа по методике тонкого слоя с радионуклидным источником возбуждения <sup>109</sup>Cd на 800-канальном спектрометре AP-4840 с Si(Ge) полупроводниковым детектором (разрешение детектора на линии FeK $\alpha$ =190 эВ) [214].

Для идентификации химического состава комплексных ионно-молекулярных форм микроколичеств ртути в природных растворах, отличающихся сложным катионным и анионным составом матричных элементов, нами был разработан новый подход, основанный на опыте применения ТСХ с обращенными фазами в исследовании состава и областей устойчивости гидролизированных аква-ионов актиноидов [215-219]. В цитируемых работах на большом экспериментальном материале показано, что монотонная зависимость хроматографической подвижности (Rf) индивидуальных комплексов микроэлемента от концентрации лигандообразующих соединений в жидкой фазе позволяет получать

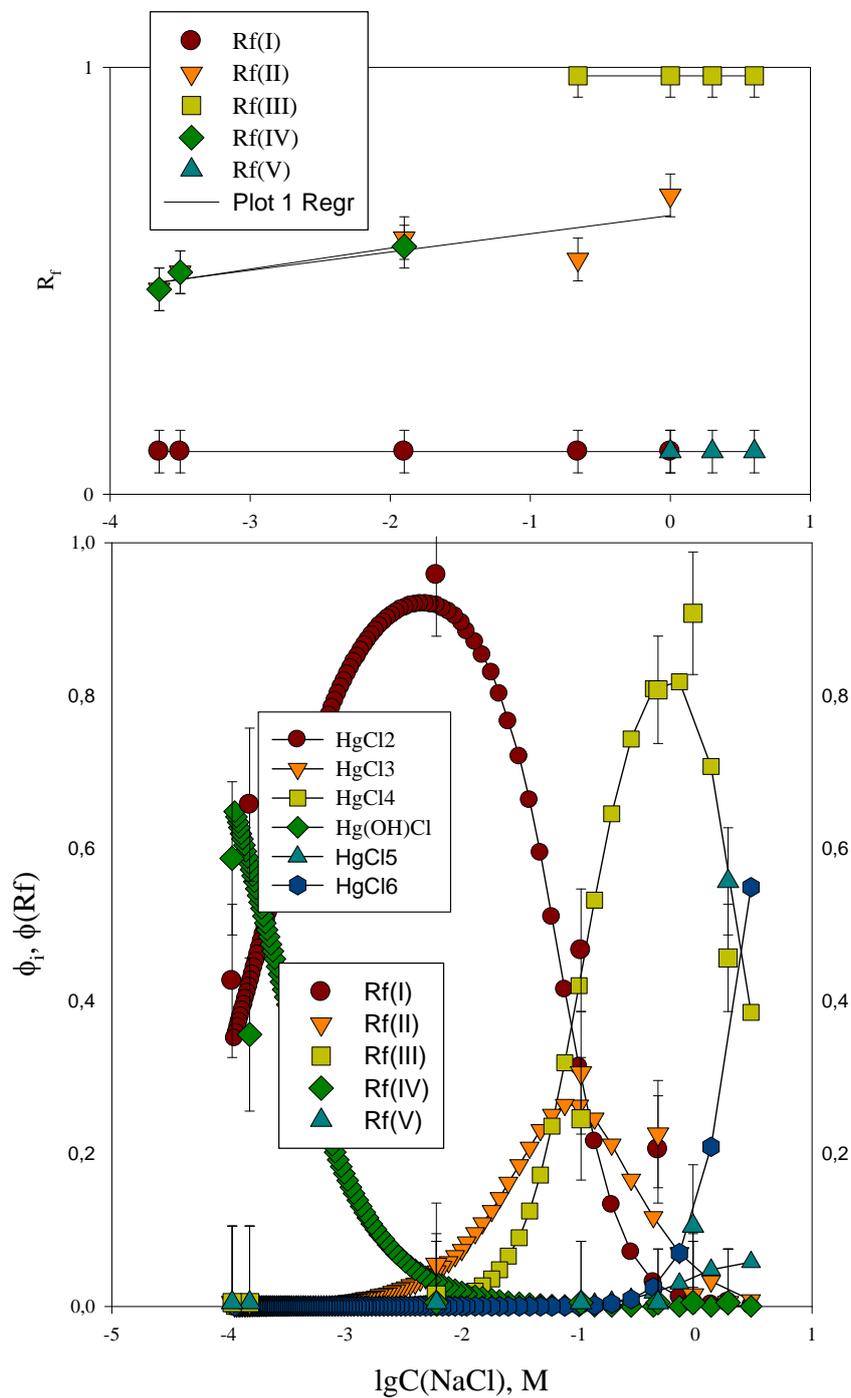
Rf-спектры присутствующих в подвижной фазе индивидуальных форм состояния изучаемого микрокомпонента. Анализ этих спектров в координатах «Rf - концентрация лиганда» позволяет определить стадийность комплексообразования (гидролиза) катионов, заряды образуемых ими комплексов с разной подвижностью, их область преобладания в зависимости от концентрации лигандов. Одновременно с этим, сама техника ТСХ максимально совместима с методом меченых атомов, обеспечивая оптимальную геометрию измерения  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -активных радионуклидов благодаря применению однородных тонких слоев [215].

Основной проблемой в применении данного метода для химической идентификации состава ионно-молекулярных комплексов остается проблема стандартных образцов сравнения состава индивидуальных комплексов. Как показано в первой главе, задача применения стандартных растворов с фиксированным химическим составом микрокомпонентов в настоящее время не решена и использование таких растворов скорее является исключением, связанным с высокой химической инертностью некоторых органо-неорганических комплексов (алкил-производные олова, свинца, ртути, мышьяка, сурьмы).

В связи с этим единственным надежным средством стандартизации результатов химической идентификации в методе распределения остается экспериментальное воспроизведение термодинамических данных, характеризующих области преобладания комплексных соединений в растворах заданного и контролируемого состава и сравнение результатов расчета с экспериментом. В случае, если методом ТСХ удастся обеспечить отдельное определение всех индивидуальных химических форм микрокомпонента в модельной системе и показать идентичность

экспериментально наблюдаемого поля преобладания ( $i$ -х) частиц с разной подвижностью ( $Rf_i$ ) результатам термодинамического расчета полей преобладания отдельных комплексов, частицам с различной хроматографической подвижностью ( $Rf_i$ ) могут быть поставлены в соответствие комплексы определенного химического состава [207]. Таким образом тождественность сравниваемых экспериментального и расчетного полей преобладания изучаемых химических частиц является необходимым и достаточным условием их идентификации. Решение данной задачи предполагает такую организацию ТСХ-экспериментов, которая с одной стороны воспроизводила бы результаты термодинамического расчета состава продуктов комплексообразования в выбранной «стандартной» системе, а с другой стороны позволяла бы и осуществить монотонный (с точки зрения изменения общего химического состава раствора) переход от термодинамически «стандартной» системы к изучаемой природной воде.

Данный подход был реализован, в частности при исследовании химического состава ионо-молекулярных комплексов ртути в хлоридных растворах и челекенской воде [207]. В качестве стандартной была выбрана изотермическая система « $\text{NaNO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ » с постоянной ионной силой. Пики на полученных при вариации состава раствора ТСХ-спектрах группировали по методу, описанному в [215-219]: - пики, значения ( $Rf_i$ ) которых лежат на одной прямой, относили к одной комплексной форме. Далее составляли зависимость относительной площади пика, относимого к данной комплексной форме  $\phi(Rf)$  от концентрации или редокс-потенциала  $Eh$  подвижной фазы.

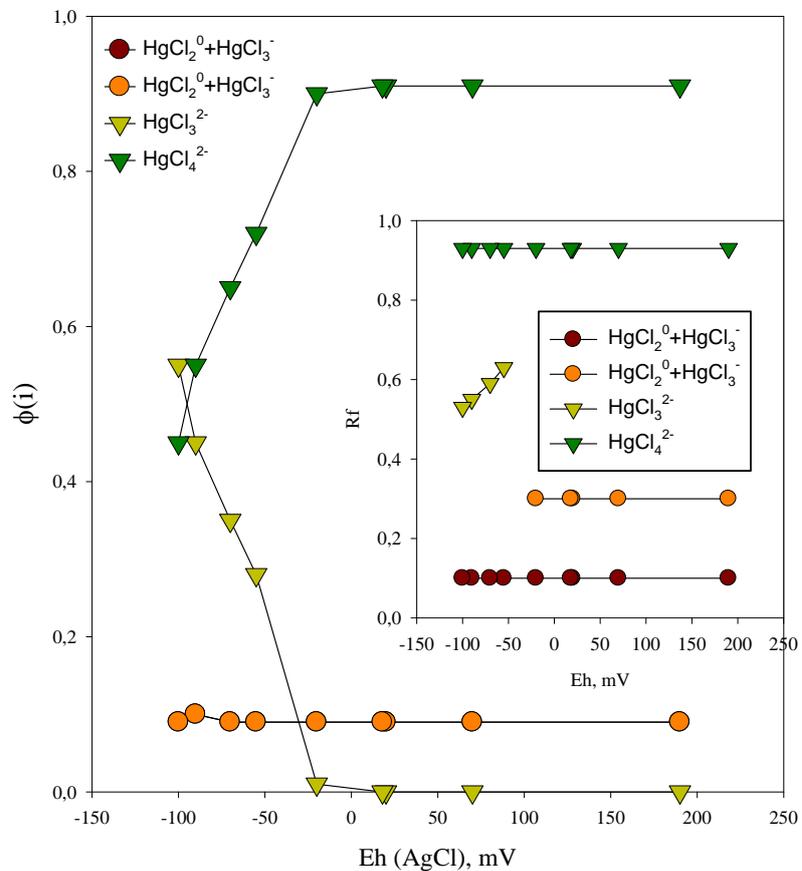


**Рис.2.1.** Распределение хлоридных комплексов в системе по данным термодинамического расчета ( $\text{HgCl}_2^0\text{-HgCl}_6^{4-}$ ) и ТСХ-эксперимента (Rf(I)-Rf(V)).

Ионна сила  $\mu=3,0$  моль/л;  $t=25$  °С.

На рис.2.1. представлены результаты термодинамического расчета (точки) и экспериментальные данные (точки с доверительными интервалами) для хлоридных комплексов ртути(II) в стандартной системе.

Как показывает результат сравнения, рис.2.1, близость профилей расчетных и экспериментальных зависимостей « $Rf_i - \lg C(\text{NaCl})$ » позволяет идентифицировать состав комплексов ртути(II) с различной подвижностью следующим образом:  $Rf(\text{I}) - \text{HgCl}_2^0$ ,  $Rf(\text{II}) - \text{HgCl}_3^{1-}$ ,  $Rf(\text{III}) - \text{HgCl}_4^{2-}$ ,  $Rf(\text{IV}) - \text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}^0$ ,  $Rf(\text{V}) - \text{HgCl}_5^{3-}$ ,  $Rf(\text{I}) - \text{HgCl}_6^{4-}$ . Для определения возможного вклада соединений низших валентных состояний металла в общее состояние ртути в хлорида-нитратных растворах было рассмотрено влияние окислительно-восстановительного потенциала ( $Eh$ ) на подвижность и сортамент комплексов ртути в системе « $\text{NaCl}-\text{NH}_2\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ ». Из рис.2.2. видно, что помимо незначительной доли форм  $\text{HgCl}_2^0$  и  $\text{HgCl}_3^{1-}$ , в диапазоне  $Eh > -20$  мВ преобладает комплекс  $\text{HgCl}_4^{2-}$ . Снижение окислительно-восстановительного потенциала до  $Eh < -20$  мВ приводит к появлению частиц с подвижностью, близкой к подвижности комплекса  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , что позволяет отнести их к восстановленной форме ртути(I) состава  $\text{HgCl}_3^{2-}$ , поскольку именно заряд комплекса играет определяющую роль в изменении его ТСХ подвижности [215-219]. Наиболее важными следствиями наблюдаемого поведения ТСХ-спектров  $^{203}\text{Hg}$  в условиях понижения  $Eh$  являются отсутствие поливалентности микроколичеств ртути в хлоридных растворах со слабо- и умеренно-восстановительными окислительно-восстановительными условиями, которые характерны для челекенской воды [210], а также возможность контроля доли восстановленных комплексов ртути(I) в природной воде по величине их подвижности, рис.2.2.

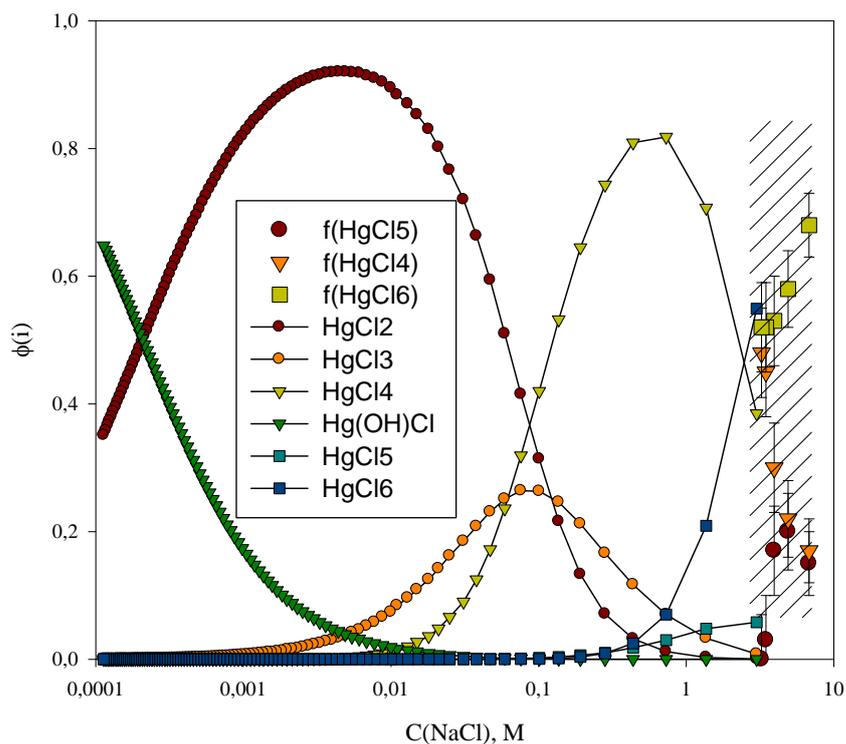


**Рис.2.2.** Влияние окислительно-восстановительного потенциала ( $Eh$ ) на долевой состав хлоридных комплексов ртути в 2 моль/л NaCl по данным ТСХ-экспериментов.

$pH=7,8-5,4; t=25\text{ }^{\circ}\text{C}.$

Методика постепенного изменения состава раствора (подвижной фазы) с целью перехода от стандартной системы к исследуемой дает возможность определить состав комплексов ртути в реальной челекенской воде. Рис.2.3. иллюстрирует изменение состава хлоридных комплексов ртути(II) при разбавлении челекенской воды с концентрацией по хлориду натрия  $C(\text{NaCl}) < 6,8$  моль/л, раствором хлорида натрия ( $C(\text{NaCl}) = 3,0$  моль/л, заштрихованная область) по данным ТСХ-экспериментов. Сравнивая экспериментальные поля преобладания комплексов ртути с диаграммой в стандартной системе можно видеть, что состояние ртути в природной воде определяется следующими хлоридными комплексами:  $\text{HgCl}_4^{2-}$ ,  $\text{HgCl}_5^{3-}$ ,  $\text{HgCl}_6^{4-}$ . В пользу этой интерпретации состава комплексов говорит как монотонный характер изменения долей этих комплексов с концентрацией лиганда ( $\text{NaCl}$ ), так и соответствие хода экспериментальных кривых (заштрихованная область на рис.2.3) расчетным в области стандартной системы.

Поскольку природная челекенская вода представляет собой термальный рассол, выходящий на поверхность с температурой 50-80 °С, представляет интерес определить влияние температуры рассола на состав и соотношение комплексов ртути [210], возможность эффективного концентрирования ртути из челекенской воды. Результаты исследования состава комплексов ртути в зависимости температуры природной воды методом ТСХ представлены на рис.2.4 с учетом данных по химической идентификации комплексов при комнатной температуре. Видно, что рост температуры вызывает уменьшение и затем полное исчезновение высокозарядного комплекса  $\text{HgCl}_6^{4-}$ ; содержание комплекса  $\text{HgCl}_4^{2-}$  проходит через максимум, а доля комплекса  $\text{HgCl}_5^{3-}$  с ростом температуры увеличивается.



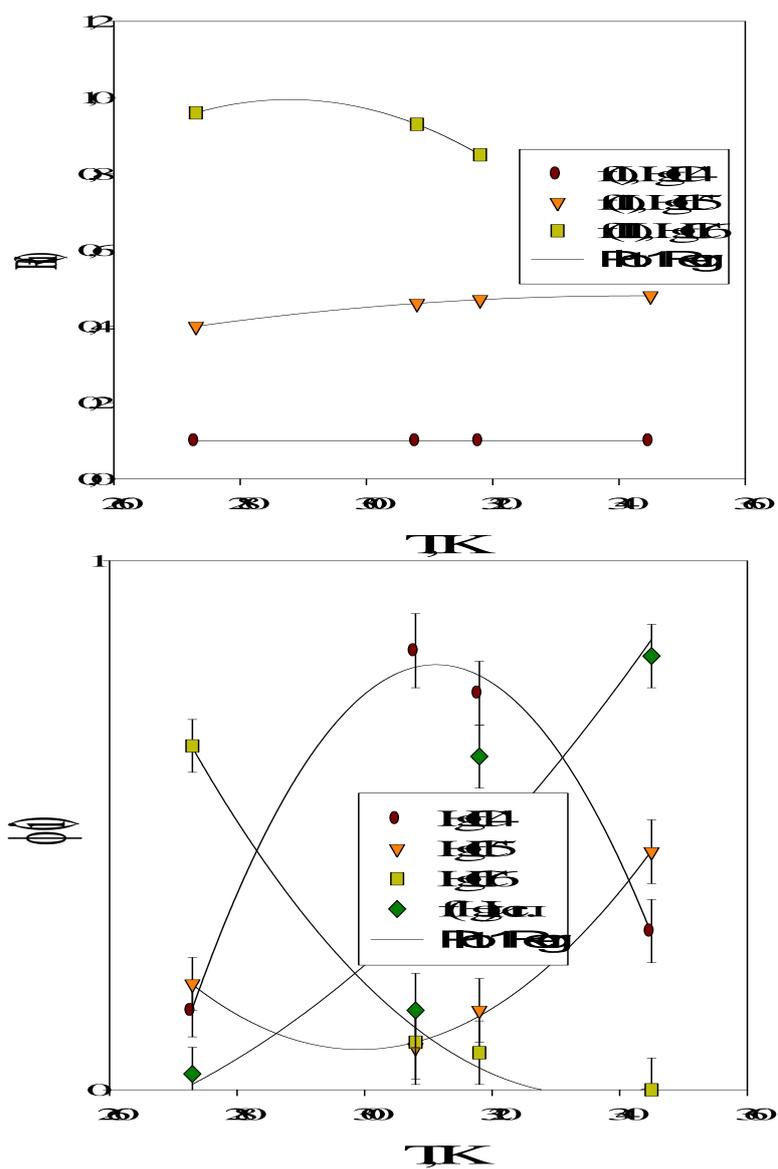
**Рис.2.3.** Изменение состава хлоридных комплексов ртути(II) при разбавлении челекенской воды,  $C(\text{NaCl}) < 6,8$  моль/л, раствором хлорида натрия ( $C(\text{NaCl}) = 3,0$  моль/л, заштрихованная область) по данным ТСХ,  $f(\text{HgCl}_4)$ ,  $f(\text{HgCl}_5)$ ,  $f(\text{HgCl}_6)$ , в сопоставлении с диаграммой преобладания комплексов ртути(II) в стандартной системе,  $\phi(i)$ .

$\text{pH} = 6.5$ ;  $Eh = +215$  мВ.

Это изменение ионного состава раствора сопровождается значительной потерей общего количества ртути в процессе нагрева, рис.2.4. Учитывая, что восстановленные формы ртути в природной воде не наблюдаются в ТСХ-спектрах, основной причиной этого эффекта может быть сублимация микроколичеств ртути в виде хлорида  $\text{HgCl}_2^0$ , поскольку рост температуры сдвигает равновесия между комплексами ртути в сторону частиц с меньшим числом лигандов.

Данные результаты показывают, что ионная подсистема комплексов ртути обладает высокой лабильностью и может сорбироваться как катионитами, так и анионитами. Этот вывод находится в согласии с исследованием сорбционного поведения ртути в не содержащей органических веществ челекенской воде [220] и был использован нами при разработке методики концентрирования ртути и оценке ее содержания в гидротермальном рассоле [207]. Данная методика основывалась на результатах исследования сорбционного поведения микроколичеств ртути(II) в природном рассоле по отношению к неорганическим сульфидам. В частности, было показано высокое сродство ионных комплексов ртути в хлоридно-натриевых рассолах к сульфиду меди, нанесенному на поверхность гранул природной делигнифицированной целлюлозы, рис.2.5А. Как следует из формы изотерм сорбции в экспериментах с переменной массой сульфида меди, от 5% до 93% ртути находится в ионной форме и обладает высоким сродством к сорбенту (коэффициент распределения  $Kd = (2,50 \pm 0,60) \cdot 10^4$  мл/г), а 7% ртути представлено

несорбирующейся формой (коэффициент распределения  $K_d < 2,50 \cdot 10^{-2}$  мл/г).



**Рис.2.4.** Изменение состава хлоридных комплексов ртути в челекенской воде с температурой.  $pH=6,4$ ;  $Eh=+240$  мВ;  $t=25$  °С.

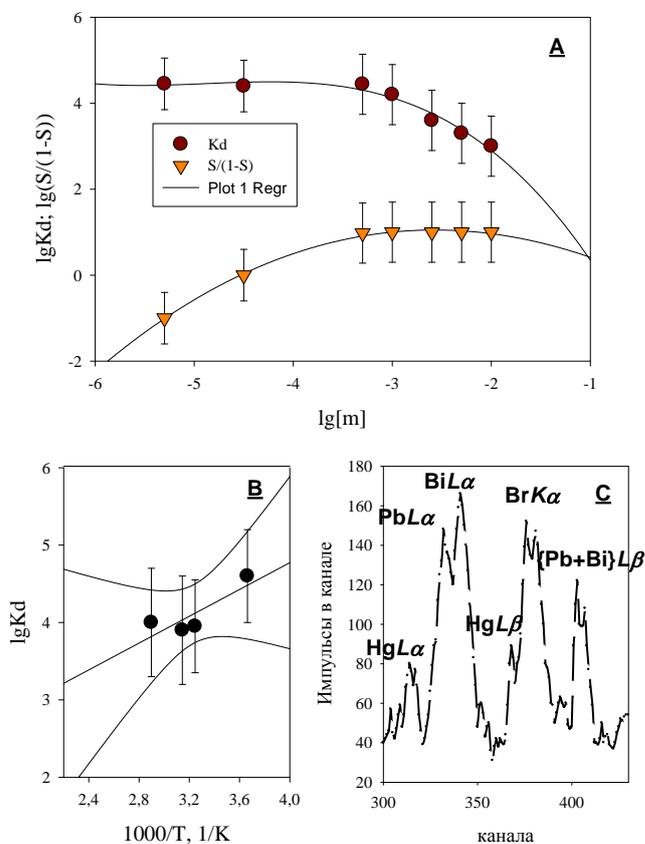
Выполнение закона Генри в широком диапазоне отношения массы сульфида меди к объему исследуемого раствора,  $[m]$ , позволяет проследить за изменением  $Kd$  с ростом температуры рассола, рис.2.5.В. Аппроксимация эмпирической зависимости  $Kd(T)$  уравнением аррениусовского типа  $\lg Kd = A + B/T$ , по методу наименьших квадратов дает  $A=2,50$ ,  $B=514,70$ . Дисперсии этих коэффициентов составляют 80-90% от их величины, что говорит о нелинейном характере зависимости логарифма коэффициента распределения от температуры и может быть связано с присутствием не идентифицированной несорбирующейся формы ртути, возникшей в сорбционной системе.

Обнаруженная нами высокая специфичность сульфида меди к ионам ртути в челекенской воде в сравнении с органическими ионитами [221, 222] позволила проводить значительное концентрирование ее из рассола. На рис.2.5.С приведен участок рентгенофлуоресцентного спектра образца сорбента после концентрирования на нем микроколичеств ртути из 900 мл термальной воды при температуре 60 °С. Из этих данных впервые была оценена концентрация ртути в челекенской воде как  $(1-5) \cdot 10^{-9}$  моль/л [207], что отвечает средней концентрации ртути в современных гидротермах [223] и на порядок превосходит содержание ртути в океанической воде [224].

Таким образом предложенный комбинированный метод тонкослойной хроматографии, радиоактивных индикаторов и термодинамического моделирования в сочетании с дополнительными сорбционными методами позволил установить, что основными формами существования ртути в хлоридно-натриевых термальных рассолах п/о Челекен являются хлоридные



комплексы  $\text{HgCl}_4^{2-}$ ,  $\text{HgCl}_5^{3-}$ ,  $\text{HgCl}_6^{4-}$ , причем рост температуры ведет к полному исчезновению высокозарядного



**Рис.2.5.** Изотерма сорбции  $^{203}\text{Hg}(\text{II})$  в челекенской воде при  $25^\circ\text{C}$  (A), температурная зависимость коэффициента распределения для сульфида меди (B) и фрагмент рентгенофлуоресцентного спектра образца сульфида меди, экспонированного в челекенской воде (метод тонкого слоя [207]), (C).

комплeкса  $\text{HgCl}_6^{4-}$ . Содержание комплекса  $\text{HgCl}_4^{2-}$  проходит через максимум, а доля комплекса  $\text{HgCl}_5^{3-}$  с ростом температуры увеличивается, как возрастает и количество ртути, испаряющееся из раствора в форме  $\text{HgCl}_2^0$ . Предложенный метод дает не только однозначную

интерпретацию химического состава и физико-химического поведения микроколичеств ртути в природной термальной

воде – рассоле, но позволяет сделать вывод о том, что наличие восстановленных форм (и следовательно улетучивание в форме элементарной ртути) не характерно для поведения в челекенской воде ртути и ее более тяжелых химических аналогов по периодической системе. Применение сульфида меди обеспечивает высокую степень концентрирования микроколичеств ртути и

гипотетических сверхтяжелых аналогов из природного хлоридно-натриевого рассола [207].

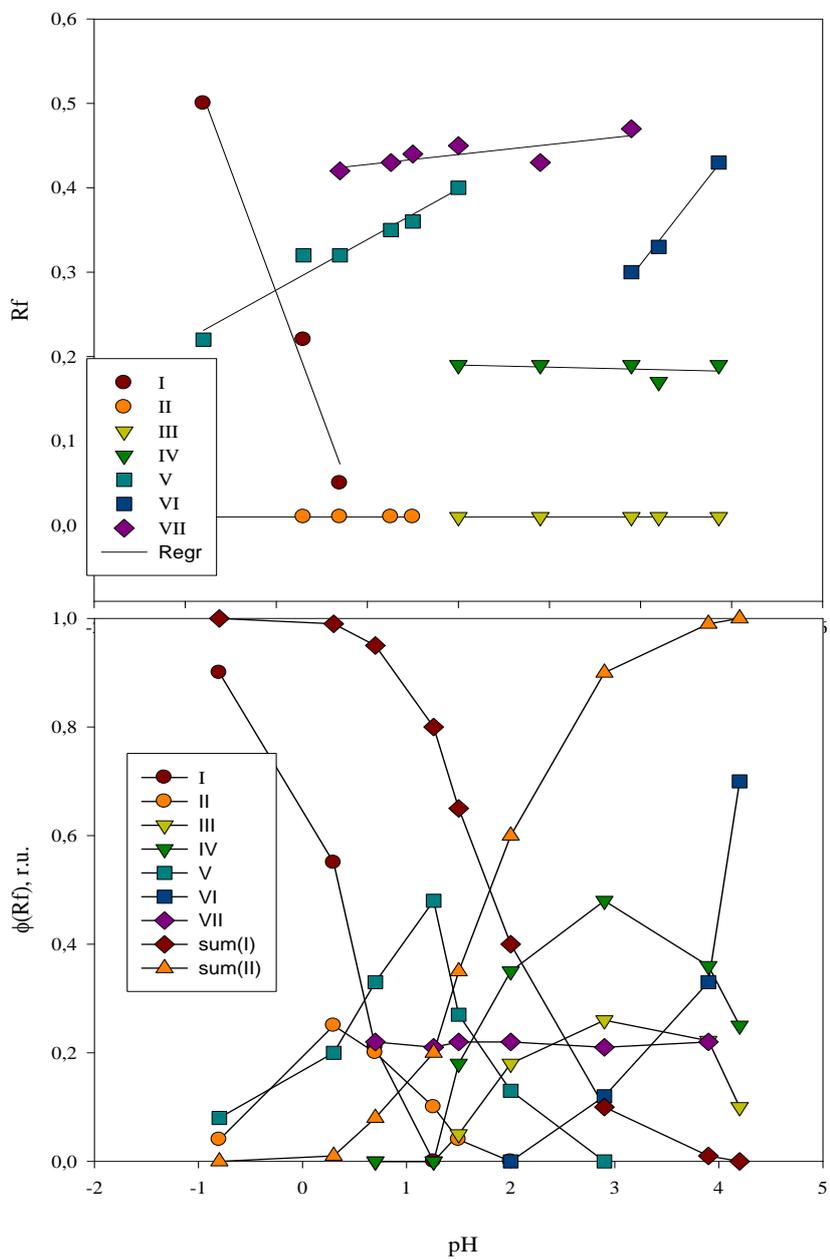
### 2.1.2. Физико-химическое состояние золота и его концентрирование из хлоридных растворов и челекенской воды.

В связи с проводившимися в ЛЯР ОИЯИ исследованиями по поиску СТЭ в хлоридно-натриевых термальных рассолах нами были выполнены работы по изучению химического поведения в рассолах легких химических аналогов СТЭ, в частности микроколичеств золота [225-228]. Особый интерес к этому элементу, аналогу СТЭ с  $Z=111$ , связан с его поливалентностью в водных растворах, тенденции к стабилизации низших степеней окисления за счет реакций комплексообразования с анионами - галогенидами [229-232].

Физико-химическое состояние микроколичеств золота в хлоридно-натриевых растворах с высокой ионной силой, подобных челекенским гидротермальным рассолам, должно определяться значительным набором факторов – рН, окислительно-восстановительным потенциалом (Eh), высоким содержанием хлорид-, бромид- и иодид-ионов, а также возможностью взаимодействия с коллоидными формами элементов-гидролизатов - Fe, Mn. Увеличению роли восстановленных форм золота способствует повышенная температура термальных рассолов [232, стр.86].

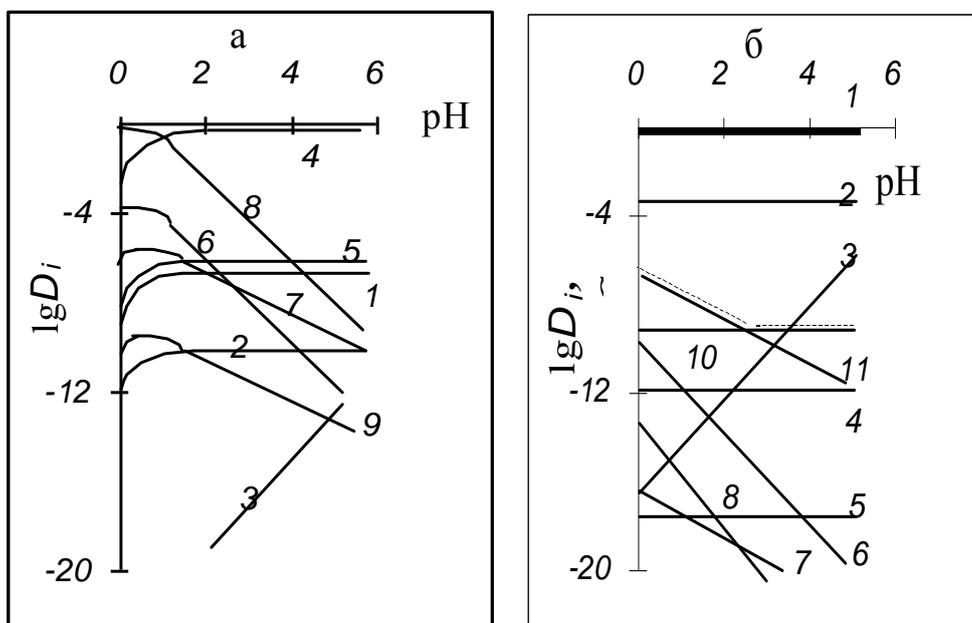
На первом этапе исследования, имевшего целью экспериментальное определение химического и фазового состава микроколичеств золота в природном рассоле, нами была выбрана модельная система “ $\text{NaCl-HCl-H}_2\text{O-}^{195}\text{Au}$ ” при стандартной температуре и ионной силе 3 моль/л, что близко к концентрации основных компонентов челекенских рассолов [197, 200, 201]. Исследование физико-химического состояния микроколичеств

золота выполняли методами статистики и кинетики сорбции на органических (ВП-2П(Cl)) и неорганических сорбентах (NiS, CuS, нанесенные методом возникающих реагентов на поверхность гранул фракции 0,2-0,5 мм химической чистой целлюлозы [224]), восходящей ТСХ с обращенными фазами, ультрафильтрации через ядерный фильтры. В качестве сравнения использовали результаты термодинамического анализа ионных равновесий. Общая техника проведения экспериментов описана в разделе 2.1. В качестве метки использовали циклотронный изотоп  $^{195}\text{Au}$ , поставляемый В/О «Изотоп» в виде раствора Au(III) в 10 моль/л азотной кислоте. После введения аликвоты с радиоактивным изотопом в исследуемый раствор, предварительно профильтрованный через ядерный фильтр с размером пор 0,16 мкм, аналитическая концентрация золота составляла  $(1-3)10^{-7}$  моль/л, рН=4,3 [225]. Неорганические сорбенты перед использованием обрабатывали раствором сульфида натрия с рН=5-6 и промывали водой, что обеспечивало отсутствие в сорбентах продуктов окисления. В частности, сульфид никеля содержал в качестве основной фазу  $\gamma\text{-NiS}$ ; примеси фаз гидроксида и сульфата никеля во всем исследуемом диапазоне рН исследуемых растворов вымывались из сорбента [225]). Сорбционные эксперименты выполнялись методом изменения отношения массы сорбента к объему исследуемого раствора, позволявшим следить за выполнением закона Генри для сорбата, фиксировать установление подвижного равновесия между возможными разносорбирующимися химическими формами [8]. Для вычисления доли сорбированного сульфидом золота сводили полный баланс радиометрической активности радионуклида. Долю золота, сорбированного стенками стеклянной посуды определяли радиометрически после десорбции золота серноокислым раствором 3 моль/л NaCl + 0,5 моль/л



**Рис.2.6.** Поля преобладания комплексов золота(I,III) с различной подвижностью по данным ТСХ [227].

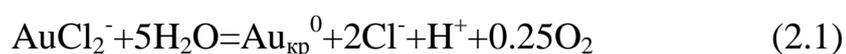
Неподвижная фаза – 5,7% раствора Д2ЭГФК в толуоле;  
 подвижная фаза – раствор NaCl с ионной силой 3 моль/л.  
 I-VII - номера химических форм золота; sum(I,II) - суммарное содержание форм I,II,V и III,IV,VI,VII.



**Рис.2.7.** Доли ( $D_i$ ) и концентрации ( $C$ ) форм золота(0,I,III) в модельном растворе с  $\text{pH}=5$  при концентрации анионов  $C$ , моль/л: Cl-3.5, Br- $7,5 \cdot 10^{-3}$ , I- $1,6 \cdot 10^{-4}$ , ФК- $1,6 \cdot 10^{-6}$ ; Давление кислорода, атм: а-0,21, б- $4,8 \cdot 10^{-38}$ , 298 К, [228].  
 1-AuI<sub>2</sub><sup>-</sup>, 2-AuBr<sub>2</sub><sup>-</sup>, 3-Au(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup>, 4-Au(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>, 5-AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, Au(OH)<sub>2</sub>ФК<sup>-</sup>, 6-AuBr<sub>4</sub><sup>-</sup>, 7-Au(OH)Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>, 8-AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, 9-Au(OH)Br<sub>3</sub><sup>-</sup>, 10-Au<sup>0</sup>, 11- $C_{\text{Au(крист.)}}$ . Пунктир - равновесная аналитическая концентрация золота в растворе  $C_{\text{Au}}^{\text{tot}}$ .

тиомочевины. Погрешность радиометрирования поддерживали на уровне 3% при 95% доверительной вероятности.

Результаты ТСХ – экспериментов показали, что в условиях равновесия раствора с воздухом во всем изученном диапазоне рН наблюдаются до 7 ионных форм золота с различной подвижностью, рис.2.6. Это согласуется с данными термодинамического моделирования состояния золота в хлоридных растворах с высокой ионной силой [228]. В цитируемой работе расчет долевого состава и абсолютных концентраций химических форм золота осуществляли по данным о константах гетерогенных равновесий [230, 234], используя уравнение



и выбрав в качестве базовой переменной концентрацию комплекса  $\text{AuCl}_2^-$ . Давление кислорода в системе ( $P_{\text{O}_2}$ ), величина которого наряду с общим содержанием Au в растворе ( $C_{\text{Au}}^{\text{tot}}$ ) определяет соотношение форм Au (0, I, III), находили как по определенным в работах [235, 236] значениям отношения валентных форм таллия  $\text{Tl(I)}:\text{Tl(III)}$  на устье скважины (в диапазоне 1:0 до 0,6:0,4), так и по давлению кислорода в сухом воздухе (что имитировало состояние рассола после длительного хранения на воздухе). В первом случае использовали предположение о нахождении таллия (I, III) исключительно в форме наиболее прочных иодидных комплексов  $\text{TlI}_4^-$  и  $\text{TlI}_4^{3-}$ , что соответствует величине потенциала  $Eh = +380\text{мВ}$  по водородной шкале при  $\text{pH} = 5$  и значению давления кислорода  $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-38}$  атм по реакции



Для рассола, равновесного с воздухом, принимали  $P_{\text{O}_2} = 0,21$  атм. Все константы моделировавшихся равновесий были скорректированы

для ионной силы в диапазоне  $\mu=3-5$  по уравнению из [232]. Источником информации о константах и стандартных редокс-потенциалах служили данные [237, 238].

Влияние органических компонентов природного рассола на формы состояния золота моделировали на примере его фульватных комплексов (ФК), принимая для комплекса состава  $\text{Au}(\text{OH})_2\text{ФК}^-$  данные [239] при  $\text{pH}=7,5$ , когда протонирование анионов подавлено. Указанные данные использовали для оценки константы равновесия по уравнению



полагая, что разумный диапазон концентраций свободной анионной формы  $\text{ФК}^{2-}$  ограничен пределами  $\text{p}C_{\text{ФК}^{2-}} = 6 \div 1$  моль/л. Протонирование аниона не учитывали.

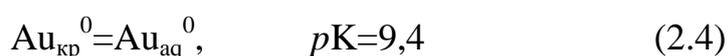
Результаты численного моделирования состояния золота в природной воде указывают на то (рис.2.7), что равновесное давление кислорода в закрытой системе, моделирующей природный рассол, определяет как общую растворимость золота, так и соотношение между его окисленными и восстановленными формами, что согласуется с результатами [230, 232, 234, 235, 238]. В окислительной среде (рис.2.7а), как в растворах хлорида натрия, так и в природном рассоле термодинамически наиболее вероятно преобладание комплексов  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{Au}(\text{OH})_2\text{Cl}_2^-$ ,  $\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$ , а также коллоидов сорбционного типа за счет присутствия гидроксида железа (III) [228]. Сопоставление расчётных данных с результатами экспериментов по ТСХ хлорида натрия, рис.2.6, доказывает что в области  $\text{pH} < 3$  преобладают в основном две формы - (I) и небольшая доля формы (II), которая имеет заряд той же величины, что и форма (I). Соотношение между формами можно выразить

следующей схемой: (I+II+V) -  $\text{AuCl}_4^-$  и  $\text{AuCl}_{4-i}^-\text{Br}_i^-$  ( из-за присутствия бромид-ионов в реактиве NaCl), (III+IV) -  $\text{Au}(\text{OH})_2(\text{Cl}, \text{Br})_2^-$  - комплексы с наименьшей подвижностью, VI -  $\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$ , VII - молекулярные формы, например  $\text{NaAu}(\text{OH})_3\text{Cl}^0$  или  $\text{Au}(\text{OH})_3^0$ . Аналогично проведено отнесение состава комплексов золота в челекенском рассоле для условий окислительной геохимической обстановки (рис.2.8): 1 -  $\text{AuCl}_4^-$ , 2-  $\text{AuBr}_4^-$  или  $\text{AuCl}_{4-i}^-\text{Br}_i^-$ , 3 -  $\text{Au}(\text{OH})_2\text{Cl}_2^-$  - комплекс с наименьшей подвижностью, 4 -  $\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$ , 5 - молекулярные формы, например  $\text{NaAu}(\text{OH})_3\text{Cl}^0$  или  $\text{Au}(\text{OH})_3^0$ . Уменьшение числа наблюдаемых в ТСХ-спектре природного рассола комплексов вероятно вызвано значительным увеличением ионной силы раствора от 3 моль/л (NaCl) до 5 моль/л (рассол).

Сделанное отнесение экстрагируемых в ТСХ форм золота согласуется с его поведением в ионообменных экспериментах по сорбции следовых количеств золота анионитом ВП-3П(Cl) при pH=0 - 5 (рис.2.9). Вид изотермы сорбции показывает, что области с постоянным Kd совпадают с преобладанием форм (1)+(2), (3) и (4)+(5). При этом в окислительной среде в рассоле отсутствуют несорбирующиеся формы золота ( $K_d \neq 0$ ), что совпадает с результатами численного термодинамического анализа.

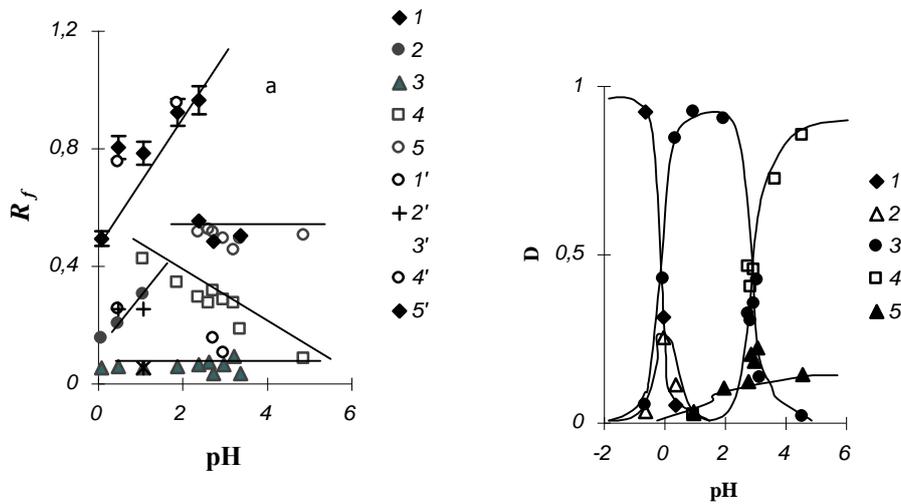
Иная физико-химическая ситуация создается в растворе, моделирующем челекенский рассол непосредственно на устье скважины. Даже относительно мягкие восстановительные условия, выбранные нами для модельной системы (соотношение иодидных комплексов одно- и трехвалентного таллия,  $\text{Tl(I)}:\text{Tl(III)} = 6:4$ ) при корректировке *Eh* до 150мВ при pH=5 [236], резко меняют картину

состояния золота (0,I,III) (рис.2.7 б). Изменение величины  $pC_{Au}^{tot}$  для аналитической концентрации ионных и молекулярных форм золота над металлом указывают на понижение растворимости золота с ростом рН до величины  $1,4 \cdot 10^{-12}$  моль/л (рН=5), что составляет около 3% от средней общей концентрации золота в челекенской воде ( $5 \cdot 10^{-11}$  моль/л [238]). Если учесть, что за счёт дегазации и уменьшения температуры при выходе рассола на поверхность растворимость золота падает на два порядка, основными формами его переноса становятся коллоид металлического золота  $Au_{кр}^0$  и атомарное золото в аквазированной состоянии  $Au_{aq}^0$ . Обе формы могут быть связаны соотношением [230]:



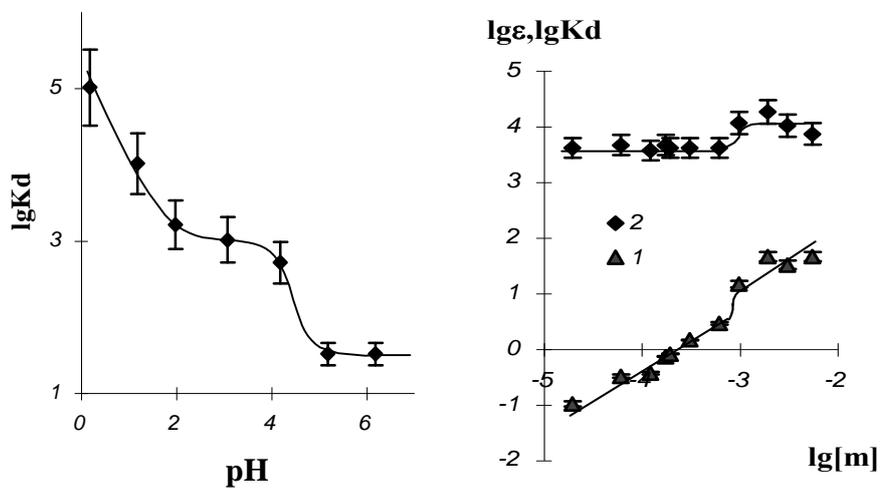
что отражено на диаграмме (см. рис.2.7 б) горизонтальной линией; штриховая линия ограничивает область существования растворимых форм золота над металлом (коллоидом). Из диаграммы видно, что переход от окислительных к восстановительным условиям переноса не препятствует созданию природной концентрации золота.

Оставаясь в восстановленной форме микроколичества золота сохраняют способность участвовать в сорбционных процессах. Как показали опыты по сорбции на сульфиде никеля, внесение которого в раствор создает в нем восстановительные условия за счет взаимодействия с сульфид-ионов с растворенным кислородом [240], изотерма в условиях переменной массы сорбента имеет характерный перегиб, или "скачок" (рис.2.10 - 2.12), что интерпретируется как результат замедления химического взаимодействия разносорбирующихся форм золота между собой [8], а также указывает на присутствие части золота (его количество определено в пределах 70-75 мол.%) в истинно коллоидном состоянии в неравновесных условиях [241].



**Рис.2.8.** Изменение подвижности  $R_f$ (а) и долей  $D$ (б) форм  $^{195}\text{Au}$  в челекенском рассоле в зависимости от pH по данным ТСХ [228].

1 - 5 - номера форм с различными  $R_f$ ; номера со штрихами относятся с растворам в присутствии ФК.



**Рис.2.9.** Данные по сорбции  $^{195}\text{Au}$  из челекенской воды, равновесной с воздухом, на анионите ВП-3П(С1)[228].

**Рис.2.10.** Изотерма сорбции  $^{195}\text{Au}$  на NiS при pH=5.9 и  $E_h=125\text{мВ}$ ,  $T=298\text{К}$ . Вода отфильтрована на ядерном фильтре с размером пор 0,16 мкм, доля коллоида  $D_k=20\%$ .

1- $\lg \epsilon$ ; 2- $\lg K_d$ , мл/г .

В отсутствие пересыщения по сульфиду золота вид изотермы на рис.2.10 можно объяснить с помощью равновесия (2.4), принимая что до 75мол.%  $Au_{кр}^0$  участвует в сорбционном процессе за счет необменной сорбции атомарного золота  $Au_{aq}^0$ . В этом случае доля коллоида золота в исходном растворе  $D_k^u=0,75$  и согласно [241] выражение, связывающее полную концентрацию элемента в рассоле  $C_{Au}^{tot}$  с исходной долей коллоидов имеет вид

$$D_k^u = 1 - [Au_{aq}^0] / C_{Au}^{tot}, \quad (2.5)$$

откуда аналитическая концентрация золота

$$C_{Au}^{tot} = [Au_{aq}^0] / (1 - D_k^u) = (1,6 \pm 0,3) 10^{-9}, \text{ моль/л.} \quad (2.6)$$

Полученная величина совпадает с содержанием золота при введении радиоактивного метки Au-195 в рассол. Истинный  $Kd = 10^{(4.2 \pm 0.2)}$  и брутто-коэффициенты распределения  $Kb = 10^{(3.6 \pm 0.1)}$  в присутствии коллоидов достаточно велики [241]. Наличие до 20 мол.% коллоидов, отделяемых ядерным фильтром с размерами пор 0,16мкм в исходном рассоле, вероятно указывает на связывание  $Au_{aq}^0$  в коллоид сорбционного типа.

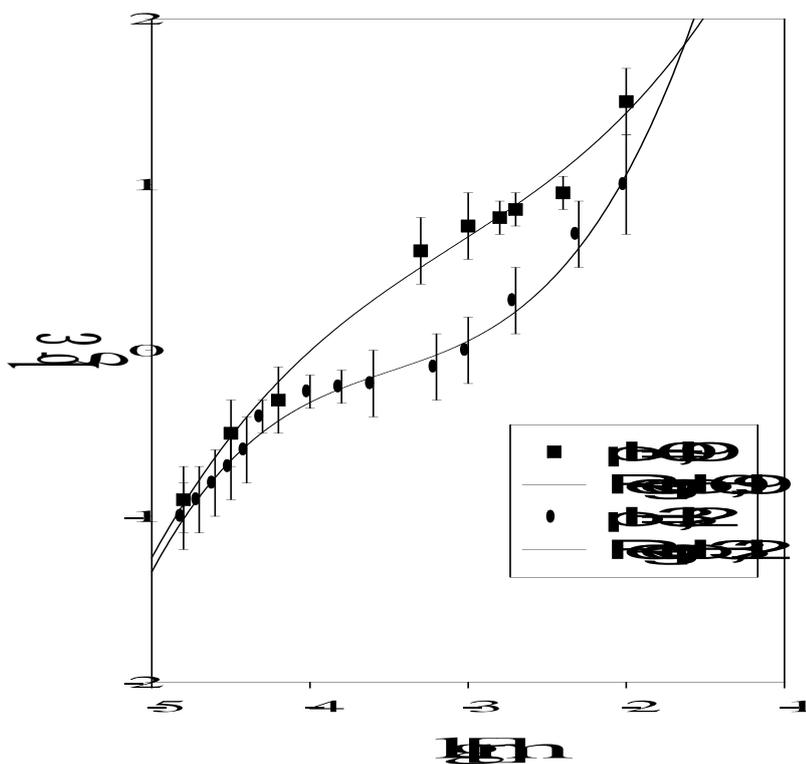
Согласно данным термодинамического моделирования, рис.2.7а, б, роль фульватных комплексов золота (III) как в восстановительной, так и окислительной средах незначительна, хотя в большей степени её вклад заметен в окислительных условиях контакта с атмосферой воздуха. Так как содержание органического углерода в ЧВ не превосходит десятков миллиграммов в литре [210, 236], максимальная величина  $pC_{ФК} < 3$  при молекулярной массе 200, вклад фульватных комплексов в состояние золота в окислительной обстановке не превышает, согласно расчету, единиц процентов. Этот вывод экспериментально подтверждают результаты определения состава форм золота в рассоле методом ТСХ, рис.2.8а.

На этом рисунке штрихом обозначены номера форм с различными подвижностями  $^{195}\text{Au}$  в челекенском рассоле, обнаруживаемые ТСХ после создания в нем концентрации фракции фульвакислот - 300 мг/л. При заданной концентрации ФК характер ТСХ-спектра не изменяется, что говорит об отсутствии взаимодействия между ионными формами золота и ФК.

Практический интерес представляет возможность установить взаимосвязь физико-химического состояния микроколичеств золота в хлоридных растворах с сорбционным поведением отдельных его форм по отношению к сульфидным сорбентам, как проявляющим наибольшую селективность к элементам платиновой группы [240]. В частности, количественное описание экспериментальных изотерм сорбции золота сульфидом никеля из хлоридного раствора в восстановительных условиях требует, вследствие особенностей формы изотерм – наличия характерных перегибов (см. рис.2.11), использования модели [8], которая благодаря своей общности позволяет анализировать данные статистики сорбции без детализации механизма сорбционного взаимодействия на основе уравнения вида

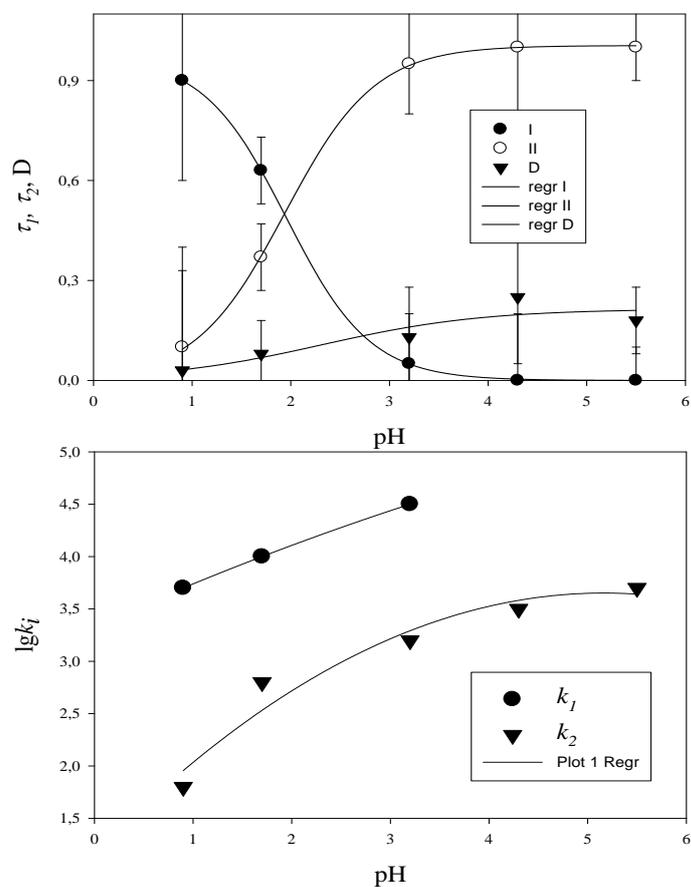
$$\varepsilon = [m] \sum_{i=1}^{i=n} \frac{k_i}{1 + H_i}, \quad H_i = \sum_{j \neq i}^{j=n} \frac{\tau_j}{\tau_i} \cdot \frac{1 + k_i[m]}{1 + k_j[m]}, \quad (2.7.)$$

где  $\varepsilon$  - сорбционное отношение,  $i$  и  $j$  - номера разносорбирующихся форм из общего числа  $n$ . Уравнение (2.7) применимо в тех случаях, когда микрокомпонент представлен в растворе набором  $\{\tau_i\}$  разносорбирующихся форм, химическая связь между которыми отсутствует («инертный сорбат»), а взаимодействие любой ( $i$ )-й формы с сорбентом обратимо и описывается законом Генри с характеристической константой Генри



**Рис.2.11.**Примеры характерных изотерм сорбции золота NiS в системе “NaCl-HCl-H<sub>2</sub>O” при переменной массе сорбента (точки) и их обработка по (2.8) (линии), [225].

Ионная сила раствора 3 моль/л, T= 298 К.



**Рис.2.12.**Изменение долей форм ( $\tau_1, \tau_2$ ), коллоидной фракции ( $D$ ) и сортовых констант Генри ( $k_i$ ) при сорбции золота из раствора 3 моль/л хлорида натрия как функция pH, найденные МНК по (2.8), [225].

вида  $k_i$ . В работе [225] нами найдена более удобная для анализа МНК форма данного уравнения

$$1/(\varepsilon + 1) = \sum_{i=1}^{l=n} \frac{\tau_i}{1 + k_i[m]} \quad (2.8)$$

и методом дисперсионного анализа доказано, что экспериментальные данные по сорбции микроколичеств золота NiS из раствора хлорида натрия адекватно описываются с помощью двухсортовой модели (т.е. когда число разносорбирующихся частиц золота -  $n = 2$ ). Результаты обработки изотерм сорбции золота по (2.8) представлены для различных pH на рис.2.11 (линии). Найденные этим методом зависимости доли разносорбирующихся форм золота ( $\tau_i$ ) и сортовых констант Генри ( $k_i$ ) от pH приведены на рис.2.12. Вычисленное по данным экспериментов изменение долей разносорбирующихся частиц золота  $\tau_1$  и  $\tau_2$  с кислотностью раствора качественно согласуется с рассчитанными для восстановительных условий зависимостями состава форм золота в челекенском рассоле, рис.2.7 ( $\text{AuI}_2^-$ , pH < 2 и  $\text{Au}^0_{\text{кр}}$ , pH > 2) и долей частиц  $\text{AuCl}_2^-$  и  $\text{Au}^0_{\text{кр}}$  от pH в хлоридном растворе в случае преобладания в нем восстановленных форм золота Au(0,I) при аналитической концентрации золота  $(1 - 2) \cdot 10^{-9}$  моль/л, [255]. Это дает основание предположительно отождествить сорбирующуюся форму (I) и ее величину  $\tau_1$  с сорбцией комплекса  $\text{AuCl}_2^-$ , а форму (II) и ее величину  $\tau_2$  - с  $\text{Au}^0_{\text{кр}}$ . В пользу такого отнесения говорит и параллельно протекающее с ростом величины  $\tau_2$  увеличение доли (D) обнаруживаемых сорбционных коллоидов, рис.2.12, что характерно для коллоидного золота [229-231]. С другой стороны, адекватность применения к исследуемой системе модели инертного сорбата (2.7-2.8) означает, что присутствие в растворе фазы

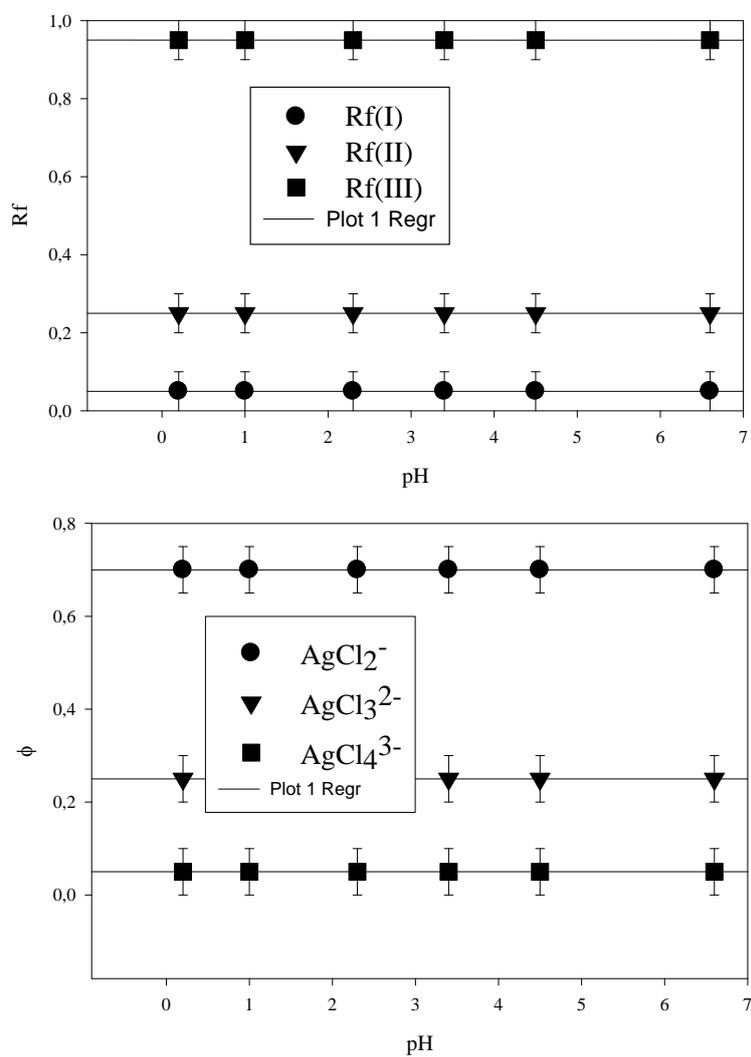
сульфида никеля привело в процессе развития сорбционного массопереноса золота к полному нарушению химического взаимодействия между основными физико-химическими формами золота в исходном растворе по (2.4), т. е. к изменению механизма взаимодействия между частицами. Данная проблема, вероятно, вызвана взаимодействием исходных форм состояния золота с продуктами растворения неорганического сорбента (сульфида никеля) и не может быть разрешена методами статика сорбции. Ее решение требует применения кинетических (теоретических и экспериментальных) методов исследования механизма сорбционных процессов.

### **2.1.3. Физико-химическое состояния и концентрирование микроколичеств серебра из хлоридных растворов и имитата морской воды.**

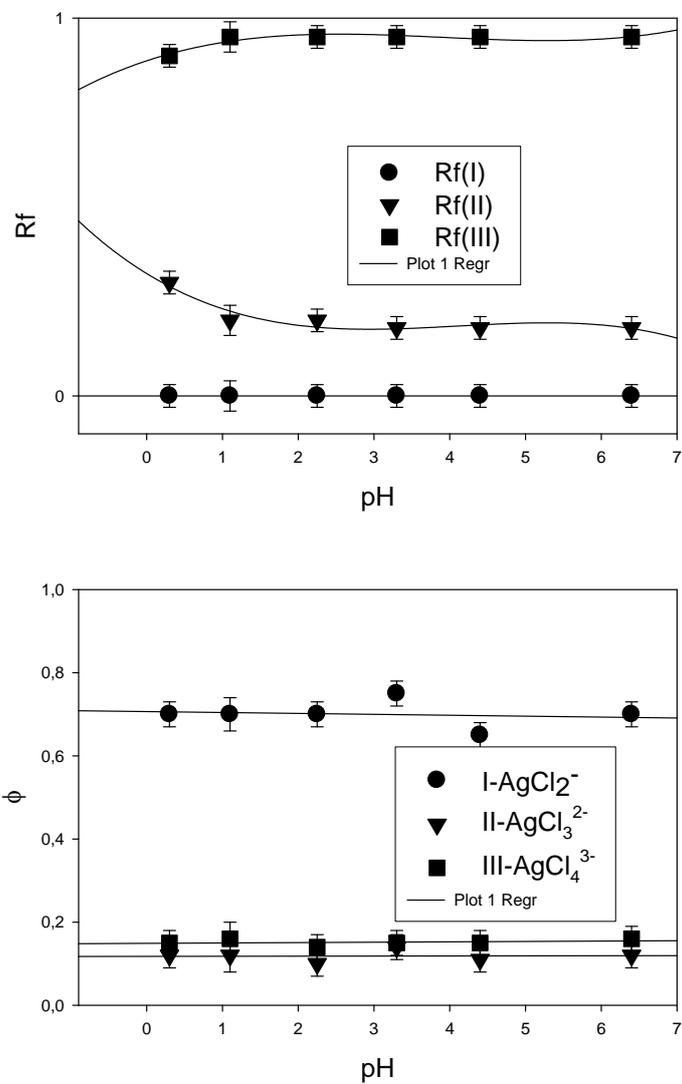
Следовые концентрации серебра играют важную роль в биогеохимической эволюции морской воды, участвуя в процессах биоаккумуляции водорослями, рыбой и моллюсками [243-245]. Появление в морской воде  $^{110m}\text{Ag}$  совместно с такими радионуклидами, как  $^{58,60}\text{Co}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{54}\text{Mn}$  в виде продуктов активации и коррозии при эксплуатации атомных энергетических установок [246] ведет к переносу радиоактивности в биоту и оказывает значительное радиозэкологическое воздействие на окружающую среду [244, 245]. Определение физико-химических форм переноса микроколичеств серебра является определяющим фактором его переноса и биоаккумуляции в морской воде. Эта проблема количественно не решена до сих пор, хотя считается установленным

наличие в морской воде преимущественно комплексов состава  $\text{AgCl}_3^-$ ,  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ,  $\text{AgCl}_4^{3-}$ , [243, 244].

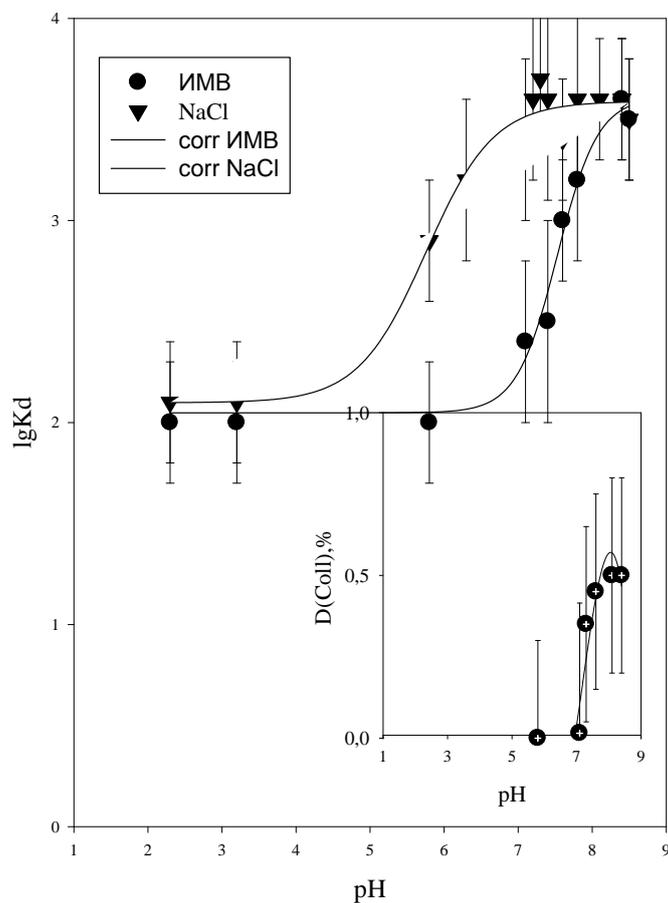
Для решения данного вопроса мы использовали обсуждавшийся выше метод ТСХ совместно с термодинамическим моделированием, что является наиболее адекватным способом решения проблемы химического состояния серебра в морской воде. В силу химической аналогии свойств золота(I) и серебра(I), применение ТСХ для исследования состояния микроколичеств серебра в хлоридных растворах и морской воде позволяет более детально оценить полученные нами данные по реакционной способности микроколичеств золота в аналогичных по химическому составу растворах. Экспериментальная часть исследования форм состояния серебра не отличалась в методическом отношении от данных, описанных в разделе 2.1.2. В качестве радиоактивного метки использовали радионуклид  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ , поставляемый В/О «Изотоп» в виде азотнокислого раствора, который вводили в исследуемую систему (0,7 моль/л  $\text{NaCl}$ , а также в имитат морской воды по Бруевичу [224]) в виде аликвоты, предварительно переведенной из азотнокислой среды в изучаемую методом последовательного выпаривания под лампой ИК-излучения во фторопластовой чашке. Аликвоты меченого радионуклидом раствора объемом 0,1 мкл наносили в точку старта при ТСХ, используя в качестве неподвижной фазы хроматографическую бумагу FN1, пропитанную 1,5% раствор Д2ЭГФК в толуоле, как и в случае исследования состояния микроколичеств золота. Термодинамическое моделирование осуществляли на основе данных по константам устойчивости ионов серебра с хлоридными лигандами, пересчитанных на ионную силу 0,7 моль/л [234, 235, 237].



**Рис.2.13.** Результаты термодинамического моделирования и ТСХ исследования состояния микроколичеств  $Ag(I)$  в системе “ $NaCl-HCl-H_2O$ ” при нормальных условиях и ионной силе 0,7 моль/л.



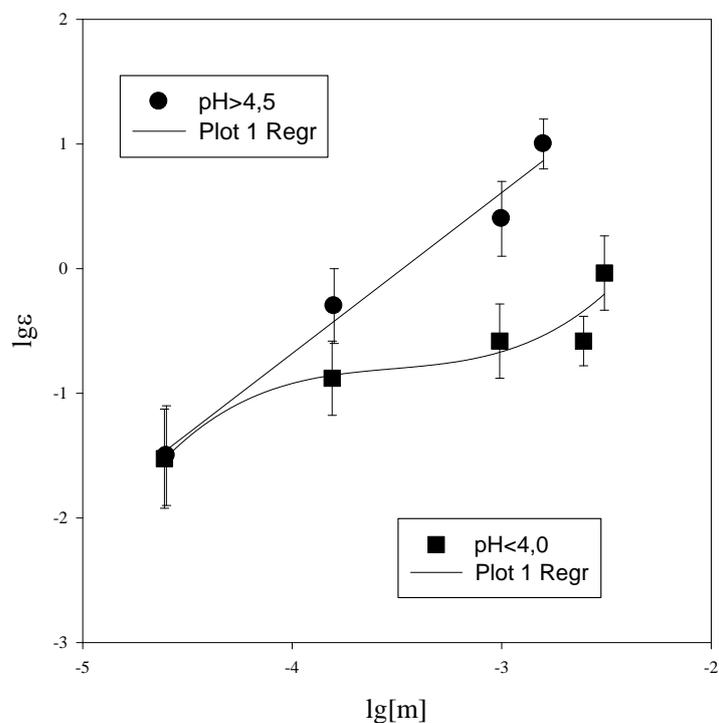
**Рис.2.14.** ТСХ-спектр  $^{110m}Ag$  в имитате морской воды (ИМВ) и его идентификация согласно данным термодинамического моделирования и ТСХ системы «NaCl-HCl-H<sub>2</sub>O» при ионной силе 0,7 моль/л и T=298 К.



**Рис.2.15.** Изотермы сорбции  $^{110m}\text{Ag}$  из раствора NaCl и имитата морской воды (ИМВ) сорбентом NiS при различных pH, T=298 К.

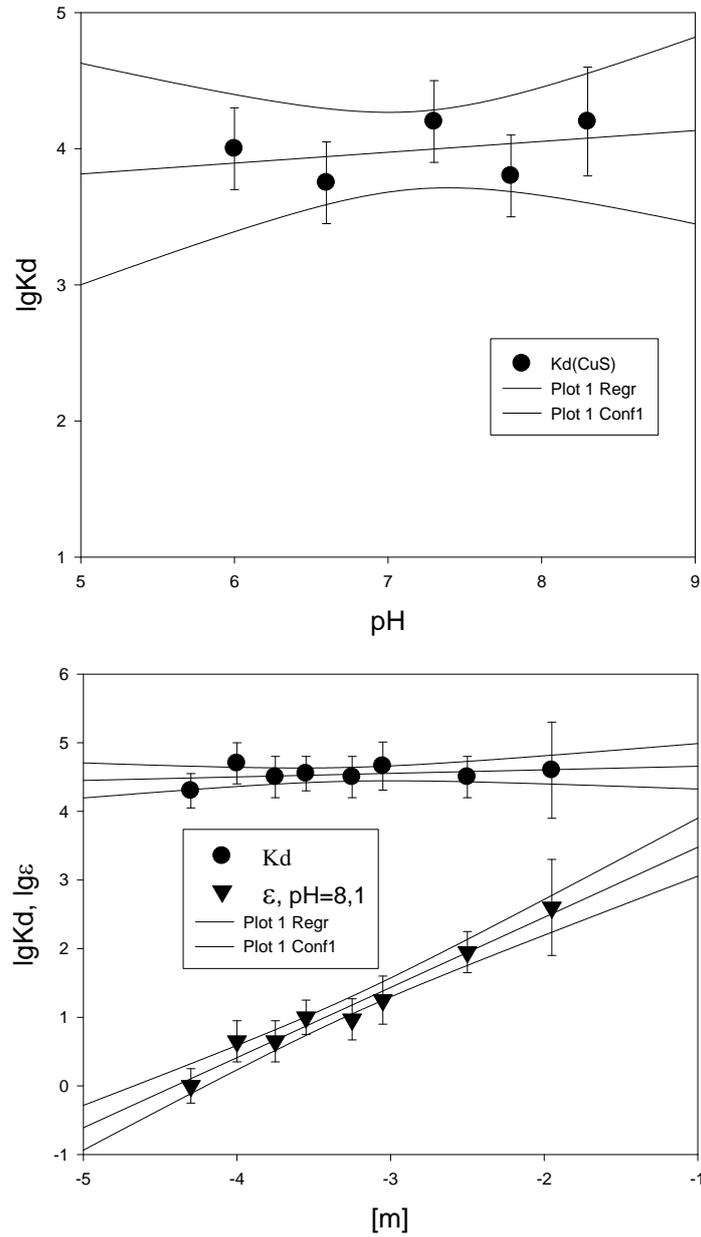
Kd - коэффициент распределения, мл/г; D(coll.) - доля коллоидной фракции >0,16 мкм в растворе после сорбции.

Ионная сила – 0,7 моль/л; отношение массы сорбента к объему раствора [m] =  $6,67 \cdot 10^{-2}$  мг/мл; T=298 К. Доверительные интервалы для точек соответствуют выборке из 3-х параллельных определений сорбции.



**Рис.2.16.** Влияние pH на вид изотерм сорбции  $^{110m}\text{Ag}$  сульфидом никеля из раствора NaCl при ионной силе 0,7 моль/л и переменном отношении массы  $\beta\text{-NiS}$ ,  $m$  к объему раствора,  $v$ ,  $[m]=m/v$ ,  $T=298\text{ K}$ .

Доверительные интервалы для точек соответствуют выборке из 3-х параллельных измерений.



**Рис.2.17.** Изотермы сорбции  $^{110m}\text{Ag}$  сульфидом  $\text{CuS}$  из имитата морской воды (ИМВ) как функция  $\text{pH}$  и отношения массы сульфида к объему раствора  $[m]$ ,  $T=298\text{ K}$ .

Типичный пример наблюдавшихся нами ТСХ-спектров приведен на рис.2.13 и показывает присутствие трех химических форм серебра с различающейся хроматографической подвижностью, состав которых не зависит от pH раствора. Применение метода термодинамического моделирования химического состава комплексов серебра в растворе хлорида при ионной силе 0,7 моль/л показало наличие здесь трех комплексов, причем сопоставление их долей (линии на рис.2.13) с результатами экспериментального определения долей форм серебра с различной подвижностью (точки на рис.2.13), позволило идентифицировать их следующим образом: форма с  $Rf(I)=0,05$  относится к комплексу  $AgCl_2^-$ ,  $Rf(II)=0,25$  - к  $AgCl_3^{2-}$  и  $Rf(III)=0,95$  - к  $AgCl_4^{3-}$ . Преобладание их в хлоридном растворе изменяется следующим образом:  $AgCl_2^- (0,7) > AgCl_3^{2-} (0,25) > AgCl_4^{3-} (0,05)$ .

Эксперименты с имитатом морской воды (ИМВ), состав которой позволяет учесть влияние на формы состояния ионов серебра основных минеральных компонентов последней позволили установить, что в ИМВ наблюдается тот же ТСХ-спектр  $^{110m}Ag$ , что и в модельном растворе хлорида натрия, рис.2.14. Это дает основание считать установленным присутствие в ИМВ трех основных комплексных форм серебра при следующем их соотношении  $AgCl_2^- (0,7) > AgCl_3^{2-} (0,15) = AgCl_4^{3-} (0,15)$ , что согласуется с известными качественными оценками [243, 244].

Исключительное существование серебра в виде хлоридных комплексов в концентрированных растворах хлорида натрия позволяет предполагать и относительно простое поведение этих форм в процессе их сорбции высокоспецифичными сорбентами типа сульфида никеля. В частности, отсутствие продуктов гидролиза микроколичеств серебра и кинетическая лабильность хлоридных

комплексов этого катиона [247] исключает зависимость коэффициента распределения от pH раствора. Однако наблюдаемое сорбционное поведение хлоридных комплексов  $^{110m}\text{Ag}$  как в растворе NaCl, так и в ИМВ говорит о более сложной химии взаимодействия ионов серебра с сульфидом никеля, рис.2.15. В обеих системах выражена зависимость коэффициента распределения от кислотности в области pH=4-5, сопровождающаяся одновременным резким увеличением доли коллоидной составляющей  $D(\text{coll})$  в растворе после установления эмпирического равновесия (т.е. когда при времени контакта фаз  $t$ , изменение удельной активности раствора не превышает величины радиометрической погрешности за время  $\sim 0,5t$ ), рис.2.15. Эксперименты по сорбции  $^{110m}\text{Ag}$  из раствора NaCl сульфидом NiS в условиях переменной массы сорбента [m] указывают на то, что при pH менее 4 формы состояния серебра проявляют признаки слабосвязанного (инертного) сорбата. Об этом говорит форма изотермы, имеющая вид характерной кривой с перегибом [8]. При pH > 4,5 указанные свойства исчезают, рис.2.16. Поскольку в этой области pH химическая устойчивость сульфида  $\beta\text{-NiS}$  высока, приведенные признаки говорят о том, что в сорбционных равновесиях на сульфиде никеля участвуют продукты его химического растворения и сам процесс сорбции, возможно, подобен деструкционно-эпитаксиальному превращению по Алесковскому [248]. Это предположение подтверждается сорбционным поведением  $^{110m}\text{Ag}$  в растворе NaCl по отношению к гораздо более химически устойчивой фазе сульфида меди, рис.2.17. Как видно из приведенного рисунка, при сорбции  $^{110m}\text{Ag}$  в условиях изменяющегося количества сульфида меди не наблюдаются перегибы и зависимость коэффициента распределения от pH

отсутствует, что согласуется с результатами определения химического состава комплексов серебра, - участием в сорбционном процессе хлоридных комплексов.

#### **2.1.4. Физико-химическое состояние и концентрирование микроколичеств висмута из хлоридных растворов и челекенской воды.**

Исследование физико-химического состояния и концентрирования висмута, находящегося в следовых концентрациях в челекенской воде, входило в круг задач по поиску сверхтяжелых элементов в объектах природной среды [197, 198] и было связано с необходимостью исследования форм миграции предполагаемых легких химических аналогов СТЭ (в частности Au, Hg данные о которых приведены выше) в хлоридно-натриевых термальных рассолах полуострова Челекен [189, 200, 201, 187, 213].

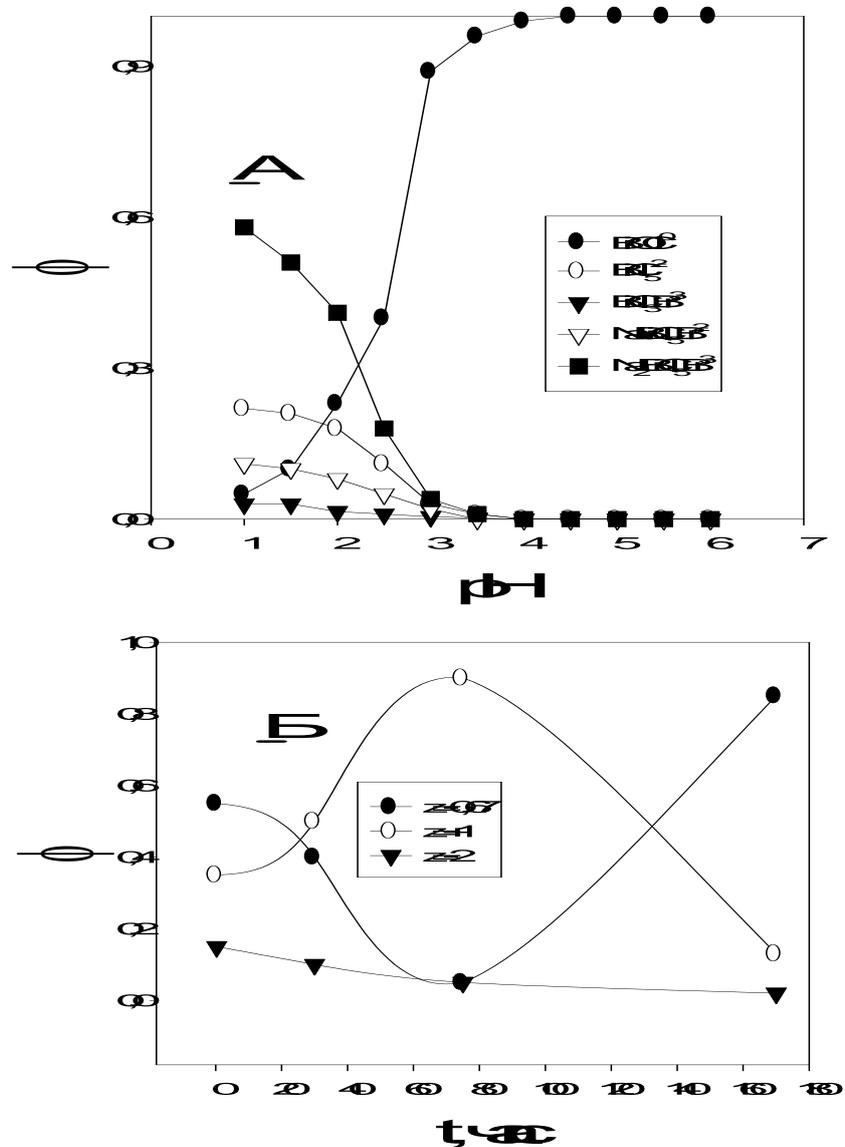
Известно, что основное влияние на химический состав микрокомпонентов термальных вод оказывают гидрохимические и термодинамические факторы [249]. Поэтому относительно высокие концентрации тяжелых металлов наблюдаются в природных растворах с слабо- и умеренно восстановительной средой, характеризующейся отсутствием растворенных  $O_2$  и  $H_2S$  и редокс-потенциалом Eh в диапазоне от +150 до -100 мВ [210, 249]. В этих условиях тяжелые металлы (Sb, Ge, W, Pb, Bi) характеризуются анионогенными свойствами и мигрируют в виде комплексных анионов из одной геохимической обстановки в другую без потери концентрации.

Исходя из этих общих положений эксперименты по определению химического состояния микроколичеств висмута в

концентрированных хлоридных растворах и природной воде проводились с учетом возможности образования им устойчивых галогенидных комплексов, гидролиза и физико-химического «старения» исследуемых растворов после внесения в них радиоактивных изотопов циклотронного радионуклида  $^{207}\text{Bi}$ . При работе с челекенской водой пробам придавали при нагревании Eh и рН, характерные для подземных вод района отбора проб используя раствор солянокислого гидроксилamina [213].

Согласно литературным данным вероятное содержание висмута в хлоридно-натриевой термальной воде составляет величину  $\sim 10^{-8}$  моль/л [249], основными лигандами могут выступать анионы OH, Cl, Br, [235]; считается, что образование полиядерных комплексов не вносит заметного вклада в состояние микроколичеств висмута в термальной воде [210]. Поэтому термодинамическое моделирование ионного состояния висмута в природной челекенской воде проводили на основе анализа системы “ $\text{Bi}^{3+}$  - NaCl – NaBr – HCl -  $\text{H}_2\text{O}$ ” для ионной силы 4,9 моль/л и диапазона температур 50-80 0С (зависимость молярных энтальпий реакций комплексообразования от температуры не учитывали) [213]. Иодидные комплексы висмута не рассматривались нами ввиду низкой концентрации иодид-ионов в природной воде ( $< 0,2$  ммоль/л [250]). Данные по галогенидным и смешанным комплексам висмута взяты из [251], гидрокоскомплексам [252], висмутил-комплексам [253], Na-ионным ассоциатам [254]. Результаты расчета в виде диаграммы полей преобладания отдельных комплексов висмута как функция рН приведены на рис.2.18.

Для прямого определения заряда ионов висмута в челекенской воде был применен метод электрофореза в пористой среде, в качестве которой использовалась хроматографическая бумага



**Рис.2.18.** Долевой состав комплексов  $Bi(III)$ , ( $\phi$ ) в системе “ $NaCl-NaBr-HCl-H_2O$ ” по данным термодинамического расчета (А) и зависимость форм висмута с различными зарядами от времени выдержки раствора ( $t$ ) в 3 моль/л  $NaCl$  (Б).

А:  $C_{Cl} = 2,8$  моль/л,  $C_{Br} = 4,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л, ионная сила =  $4,9$  моль/л;

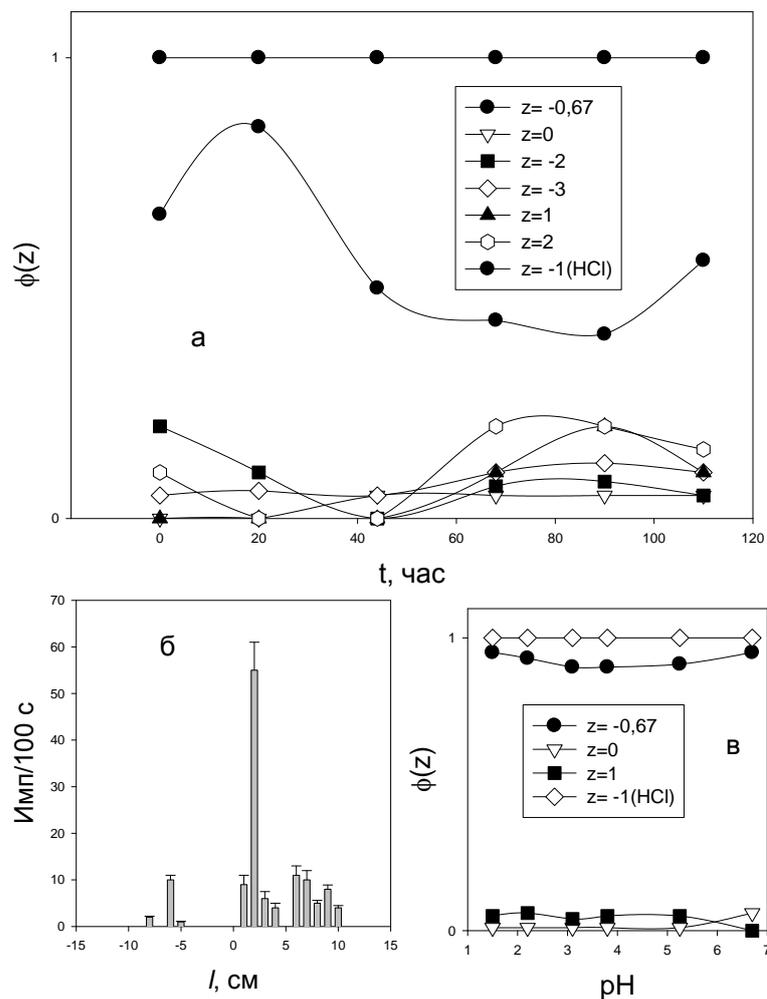
Б:  $pH=6,60$ ,  $E=11$  В/см, время электрофореза  $t = 25$  мин.

«ватман-1». Радиоактивной меткой служил радиохимически чистый циклотронный изотоп  $^{207}\text{Bi}$ , радиометрические измерения выполняли на приборе ПП9-2м совмещенном с установкой малого фона УМФ1500м и торцевым счетчиком СБТ-13.

Установка для горизонтального электрофореза была собрана по описанию [76]. Электрофорез проводили в челекенской воде, рН и Eh которой соответствовали аналогичным показателям в аликвоте  $^{207}\text{Bi}$  с аналитической концентрацией висмута  $1 \cdot 10^{-9}$  моль/л, вводимшейся в точку старта [213]. Условия электрофореза – длина бумажной полоски, время опыта, напряжение были подобраны в отдельных опытах по измерению подвижности ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Bi}^{3+}$  с радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{207}\text{Bi}$  в растворах NaCl различной молярности и в челекенской воде. Воздушное охлаждение обеспечивало температуру пористой среды 50-60 °С, для электрофореза использовали аликвоты радионуклидов 10 мкл. При отработке методики, с помощью хлорида цезия,  $^{137}\text{CsCl}$  было проверено выполнение зависимости между подвижностью  $i$ -ионов ( $v_i$ , см<sup>2</sup>/(В·сек)) и расстоянием, пройденным ионами в электрическом поле ( $l_i$ , см) [76]:

$$v_i \sim \frac{l \cdot l_i}{\tau \cdot U}, \quad (2.9)$$

где  $U$  - напряжение между электродами электрофоретической ячейки, В,  $l$  - расстояние между электродами, см,  $\tau$  - время электрофореза, сек. Полоску ватмана после электрофореза сушили, разрезали на секции через 2 см, радиометрировали и строили зависимость в координатах «скорость счета образца – расстояние от точки старта». Были выбраны условия электрофореза, при которых  $^{137}\text{CsCl}$  продвигался за время эксперимента к аноду на  $(3 \pm 0,5)$  см от точки старта, после чего была рассчитана подвижность



**Рис.2.19.** Распределение зарядовых форм  $^{207}\text{Bi}$  в челекенской воде в зависимости от времени выдержки раствора с отметчиком  $t$  (а), типичная электрофореграмма  $^{207}\text{Bi}$ , (б) и распределение химических форм висмута в челекенской воде в зависимости от рН для времени выдержки раствора с отметчиком - 815 час, (в).

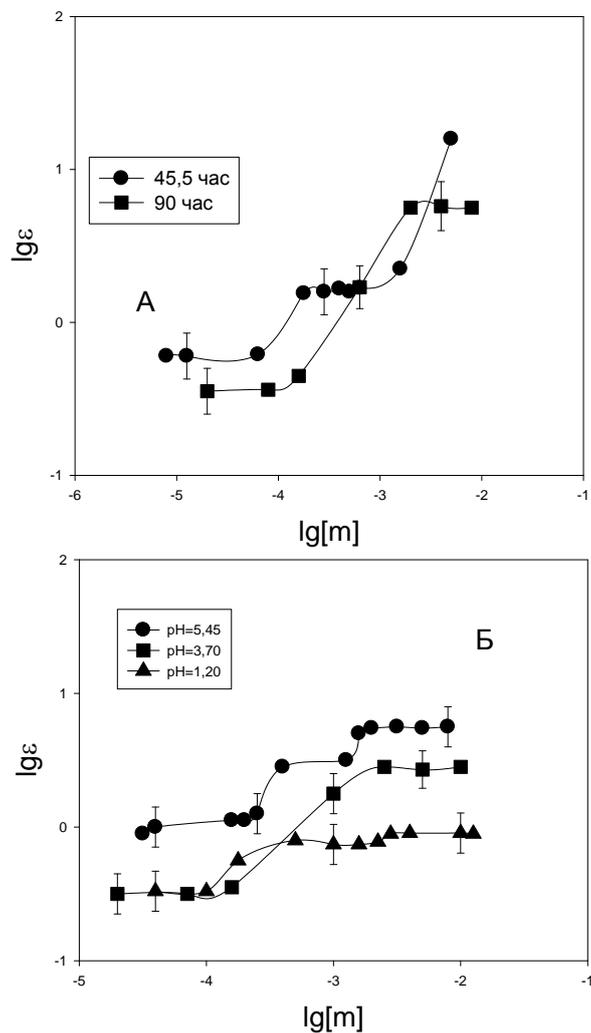
$z$  - заряд иона по данным электрофореза;  $z=-1(\text{HCl})$  -  $^{207}\text{Bi}$  – аликвота введена в раствор из солянокислого раствора.

однозарядного катиона, служившая стандартом при определении подвижности разнозаряженных форм  $^{207}\text{Bi}$  в растворах хлорида натрия и челекенской воды [213]. Изучение подвижности ионов висмута в растворах хлорида натрия 1-3 моль/л показало, что подвижность его форм является величиной, кратной подвижности  $^{137}\text{CsCl}$ , что позволило определить заряды как катионных, так и анионных форм висмута в растворах, рис.2.19.

При определении подвижности ионов висмута в хлоридных растворах было обнаружено, что имеет место перераспределение химических форм висмута с разными зарядами во времени, рис.2.18. Найдено, что равновесие зарядовых форм не устанавливается за время более 170 час., причем баланс активности за время опытов показывает отсутствие сорбции  $^{207}\text{Bi}$  стенками полиэтиленовых сосудов, в которых хранился исследуемый раствор и проводились эксперименты. Подобное явление наблюдалось авторами [254] при определении констант устойчивости хлоридных комплексов висмута: для концентрации висмута  $C=10^{-5}$  моль/л и ионной силы 3 моль/л равновесие в системе устанавливалось за 30-45 мин., при  $C=10^{-3}$  моль/л оно устанавливалось мгновенно. В связи с этим нами было выполнено исследование влияния «старения» раствора на наступление зарядового равновесия форм  $^{207}\text{Bi}$ , для чего проба природной воды (10 мл,  $1,9 \cdot 10^5$  Бк  $^{207}\text{Bi}$ /мл) эвакуировалась в полиэтиленовую емкость с притертой пробкой и через определенные промежутки времени производилось определение соотношения зарядовых форм висмута методом электрофореза. Экспериментальные данные, характеризующие процесс физико-химического «старения» микроколичеств висмута приведены на рис.2.19а. Были исследованы два варианта введения метки  $^{207}\text{Bi}$ : из раствора, содержащего как положительно заряженные, так и

отрицательно заряженные формы Вi (раствор  $\text{HNO}_3$ ), и из раствора, в котором висмут был полностью представлен анионом  $\text{BiCl}_4^-$ , (раствора  $\text{HCl}$ ). На рис.2.19б приведена типичная электрофореграмма, характеризующая состояние висмута при введении радиоактивной метки  $^{207}\text{Bi}$  в челекенский рассол из азотнокислого раствора; влияние рН на соотношение зарядовых форм висмута приведено на рис.2.19в.

Учитывая сложность химического состава исследуемой природной воды, наличие превосходящих концентраций ионов-аналогов висмута (As, Sb) и ионов – конкурентов при сорбционном концентрировании (Fe(II,III), Zn(II), Pb(II), Cd(II)), изучение сорбционного поведения наблюдаемого коллектива разнозаряженных форм висмута было выполнено с помощью сульфида меди(II), показавшего в предварительных экспериментах высокое сродство к микроколичествам Вi(III) в челекенской воде. Статику сорбции проводили в герметичных полиэтиленовых емкостях при температуре  $60 \pm 10$  °С, используя сорбент на основе сульфида меди, закрепленных химически на гранулах 0,2-0,5 мм химически чистой делигнифицированной целлюлозы методом химического модифицирования гидроксида меди (II), [233]. Этот способ закрепления сульфида меди позволял быстро и эффективно проводить разделение фаз при определении равновесной концентрации висмута из данных радиометрического анализа жидкой фазы. По результатам определения зависимости удельной активности  $^{207}\text{Bi}$  в растворе от времени было установлено, что эмпирическое равновесие в сорбционной системе устанавливается в зависимости от массы сульфида за 10-20 мин. и не осложняется сорбцией висмута стенками [213]. Это время и было выбрано в качестве минимального времени контакта фаз, после чего по

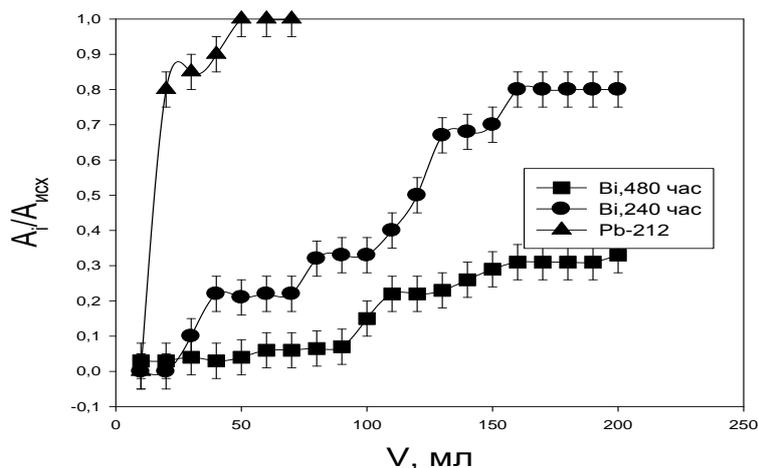


**Рис.2.20.** Изотермы сорбции  $^{207}\text{Bi}$  из челекенской воды сульфидом меди при различных способах введения радиоактивной метки в раствор (А – из сернокислого раствора; Б - из азотнокислого раствора);  $E_h = +120$  мВ при  $pH = 5,6$ .

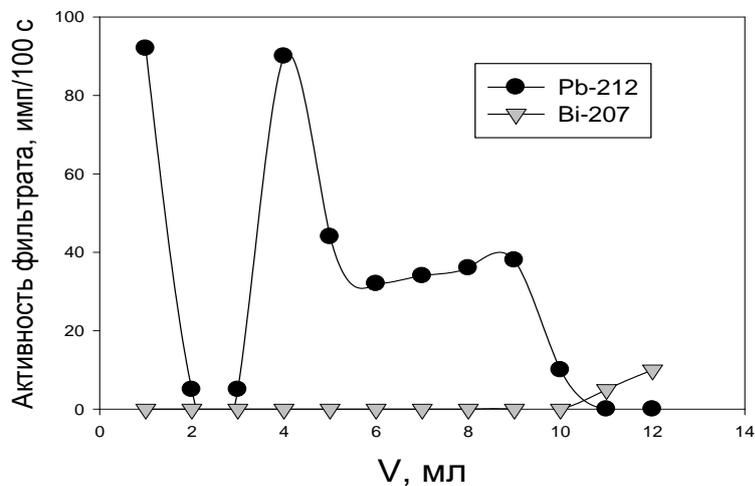
А: точки указывают время «старения» раствора с радиоактивной меткой при  $pH = 5,6$ ;

Б: точки соответствуют природной воде с различной кислотностью и временем «старения» соответственно:

1 - 9 час., 2 – 936 час., 3 – 1104 час.



**Рис.2.21.** Выходные кривые сорбции  $^{207}\text{Bi}$  и  $^{212}\text{Pb}$  сульфидом меди из челекенской воды при температуре  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Масса сульфида =  $75,0\text{ мг}$ ,  $\text{pH}=4,90$ ,  $E_h=+90\text{ мВ}$ , отношение высоты к диаметру колонки  $h/d=8$ , линейная скорость  $w=1,30\text{ мл}/(\text{см}^2\text{мин})$ ;



**Рис.2.22.** Кривые десорбции  $^{212}\text{Pb}$  в присутствии  $^{207}\text{Bi}$  из сульфида меди раствором ( $0,1\text{ моль/л HNO}_3+0,1\text{ моль/л HBr}$ ) при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $h/d=8$ ;  $w=8,20\text{ мл}/(\text{см}^2\text{мин})$ ; колоночный объем =  $0,226\text{ мл}$ . Спектрометрический анализ содержания  $^{207}\text{Bi}$  и  $^{212}\text{Pb}$  выполнен на  $\gamma$ -анализаторе АИ-128-2 с кристаллом  $\text{NaJ(Tl)}$  в области фотопиков  $300$  и  $570\text{ кэВ}$  с учетом периода полураспада  $^{212}\text{Pb}$ .

стандартной процедуре определяли долю висмута, сорбционного сульфидом (S) при различных соотношениях массах навески сорбента  $m$  и объема жидкой фазы  $v$ , вычисляли сорбционное отношение  $\varepsilon = S/(1 - S)$  и коэффициент распределения  $K_d = \varepsilon/[m]$ ,  $[m] = m/v$ . Опыты по динамике сорбции выполняли для постоянной навески сульфида меди измеряя величину проскока в аликвотах фракций элюата как отношение радиометрической активности  $^{207}\text{Bi}$  в  $i$ -й фракции  $A_i$  к активности в аликвоте входящего в колонку раствора  $A_{\text{исх}}$ .

Влияние времени «старения» исследуемого раствора с радиоактивной меткой на характер сорбционных изотерм приведены на рис.2.20. Выходные кривые сорбции висмута и свинца, полученные для подтверждения результатов статических экспериментов, а также для выполненной позже оценки концентрации висмута в челекенской воде химико-спектральным рентгенофлуоресцентным методом представлены на рис.2.21, 2.22.

Термодинамический расчет ионного состояния  $\text{Bi(III)}$  в растворе электролита, моделирующего природный рассол показывает, что в диапазоне pH 3 - 7 основной равновесной формой висмута являются молекулы оксихлорида  $\text{BiOCl}$ , рис.2.18А, [231]. При более низких pH преобладают комплексы  $\text{BiCl}_5^{2-}$ ,  $\text{NaBiCl}_5\text{Br}^{2-}$ ,  $\text{BiCl}_5\text{Br}^{3-}$  и  $\text{Na}_2\text{BiCl}_5\text{Br}^{1-}$ , т.е. влияние щелочных катионов на формирование зарядов комплексов висмута в природном рассоле велико. В условиях реальной челекенской воды, как показывают данные электрофореза, соотношение зарядовых форм висмута иное. Основной зарядовой формой является анионный комплекс с зарядом  $z=-0,67$ , причем когда вводится в челекенскую воду из солянокислого раствора в виде аниона  $\text{BiCl}_4^{1-}$ , зарядовое постоянство устанавливается мгновенно, рис.2.19а. Из рисунка

видно, что на фоне увеличения доли формы с идет перераспределение зарядов между комплексами  $\text{ViA}_4^{1-}$ ,  $\text{ViA}_2^{1+}$ ,  $\text{ViA}_5^{2-}$  где А – условно однозарядный анион. Вероятно введение  $^{207}\text{Bi}$  в виде однозарядного аниона  $\text{ViCl}_4^{1-}$  соответствует устойчивому состоянию ионов висмута в челекенской воде (хотя возможно и образование смешанно-лигандных комплексов при сохранении заряда), на что указывает неизменность заряда и доли этой формы со временем, рис.2.19а.

Отсутствие в исследуемых водных системах продуктов гидролиза и образование простых галогенидных комплексов висмута подтверждают данные по поведению  $^{207}\text{Bi}$  в 3 моль/л, рис.2.18Б, из которых видно, что если время выдержки раствора с радиоактивной меткой менее 80 час., происходит преимущественной образование комплекса с нулевым зарядом,  $\text{ViCl}_3^0$ . При большем времени выдержки образуется комплекс  $\text{ViCl}_4^{1-}$ . Образование сравнительно небольшой доли комплексов состава  $\text{ViA}_3^0$  в челекенской воде подтверждают данные рис.2.19в. С ростом кислотности до  $\text{pH}=3,50$  форма  $\text{ViA}_3^0$  с  $z = 0$  исчезает, давая эквивалентное количество формы состава  $\text{ViA}_2^{1+}$  с зарядом  $z = +1$ . Таким образом, за рассматриваемое время выдержки раствора основной в челекенской воде в интервале  $\text{pH} = 5,50 - 1,20$  является ионная форма висмута, представляющая галогенидный комплекс с зарядом  $z = -1,0$ . Учитывая качественные данные рис.2.18а можно предположить, что ему отвечает состав  $\text{Na}_2\text{ViCl}_5\text{Br}^{1-}$  [213].

Необходимо подчеркнуть тот факт, что установление постоянства зарядового состава комплексов висмута в челекенской воде еще не может рассматриваться как доказательство достижения термодинамического равновесия в изучаемой системе. Об этом свидетельствуют как результаты электрофоретического

исследования, так и данные сорбционных экспериментов, рис. 2.20 – 2.22. Введение  $^{207}\text{Bi}$  в челекенскую воду из солянокислого раствора приводит, по данным электрофореза, к мгновенному установлению зарядового постоянства, однако форма изотерм сорбции в условиях переменного отношения массы сорбента к объему раствора показывает, рис.2.21, что с увеличением времени выдержки раствора с  $^{207}\text{Bi}$  изменяется долевой состав комплексов висмута и возникают новые сорбционные формы, о чем говорит изменение положения горизонтальных участков на изотермах и появление новых областей постоянства коэффициента распределения [8]. Аналогично можно интерпретировать данные по динамике сорбции висмута сульфидом меди, рис.2.22. Поскольку понижение pH раствора стабилизирует зарядовый состав комплексов висмута независимо от предыстории радиоактивного метки, наличие перегибов и изменение величины «проскока» на выходных кривых динамики со временем выдержки указывает на отсутствие термодинамического равновесия в системе ионных форм висмута и изменение их соотношения во времени [8, 255]. Наблюдаемое явление замедления межсортовых равновесий, образования микрокомпонентом инертных в кинетическом и сорбционном отношении комплексных форм (подобно ранее обсуждавшемуся поведению микроколичеств Hg, Au) в условиях реализации метода распределения нуждается в дальнейшем исследовании и истолковании.

Вместе с тем, поскольку в литературе отсутствуют данные по содержанию висмута в термальных водах полуострова Челекен, представляется важным получить оценку уровня концентрации висмута в челекенской воде и тем самым оценить вероятность вклада процессов полимеризации с участием комплексов висмута на

сложную кинетику установления равновесия в исследуемом растворе. Небольшая величина коэффициента распределения свинца при его сорбции сульфидом меди из челекенской воды ( $125 \pm 10$  мл/г) и возможность его селективной десорбции кислым раствором бромида калия, рис.2.22, позволили применить сульфид меди для химико-спектрального определения концентрации висмута в челекенской воде [213] методом рентгенофлуоресцентного анализа по методике тонкого слоя (отделение свинца от висмута необходимо ввиду близости энергий возбуждения  $K$  – и  $L$ – серий рентгеновского спектра) [256]. Учитывая обсуждавшуюся выше вариацию коэффициента распределения висмута в зависимости от химического состояния висмута в челекенской воде метод тонкого слоя дал интервал концентраций висмута ( $n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-9}$ ) моль/л [213]. Так, при пропускании 0,90 л челекенской воды из устья скважины Г-16 через колонку с 50 мг сульфидного сорбента, его концентрация в сорбенте составляла ( по результатам 3-х параллельных экспериментов по концентрированию) величину  $(2 \pm 1,5) \cdot 10^{-5}$  г(Bi)/г. По данным сорбционных экспериментов основная масса ионных форм висмута в челекенской воде характеризуется коэффициентами распределения в диапазоне  $(2,3 \pm 1,5) \cdot 10^3$  мл/г и  $>(5 \pm 2,5) \cdot 10^4$  мл/г, что соответствует концентрации висмута в челекенской воде  $(4,2 - 0,5) \cdot 10^{-8}$  моль/л и исключает вероятность полимеризации ионных форм висмута как в растворе, так и в фазе сорбента [213].

Совокупность полученных экспериментальных данных показывает, что висмут в челекенской воде представлен галогенидными ионными комплексами, основным из которых является однозарядный анион. Процессы установления равновесия между ионными формами висмута крайне замедлены, что не дает

возможности использовать методы равновесной термодинамики для количественного исследования физико-химического состояния висмута в данной водной среде и позволяет характеризовать сорбционное поведение висмута в челекенской воде как поведение ионного коллектива слабо связанных комплексов.

## ***2.2. Кинетический анализ причин инертности и лабильности ионных форм микрокомпонента в сорбционных системах.***

Обсуждавшиеся в предыдущих разделах результаты экспериментального исследования статики и динамики сорбционного взаимодействия микрокомпонентов (Hg, Ag, Au, Bi) с неорганическими сульфидами показывают определенное противоречие между выводами о физико-химическом состоянии микрокомпонентов в исследуемых водных растворах, сделанными на основе комбинированного метода термодинамического моделирования и ТСХ с одной стороны, и результатов сорбционных экспериментов с другой. Действительно, основным выводом, следующим из данных комбинированного метода является вывод о равновесном состоянии исследуемых микрокомпонентов, наличии подвижного равновесия между всеми наблюдаемыми ионными формами в растворе, что позволяет применять данный метод для химической идентификации ионных форм стабильных и радиоактивных элементов на уровне микроконцентраций непосредственно в природных водных средах. Однако связь между состоянием ионов в исходном растворе и реакционной способностью отдельных форм по отношению к неорганическим сорбентам не столь однозначна. Примеры сульфидов никеля, меди показывают, что введение в исследуемую систему неорганического сорбента (при определении сорбционных характеристик по

отношению к галогенидным ионным комплексам Hg, Au, Ag, Bi) приводит к тому, что химическое взаимодействие между ионными формами микрокомпонента резко замедляется; результирующие изотермы сорбции позволяют констатировать отсутствие подвижного равновесия между разносорбируемыми формами микрокомпонента. Основанием для такого вывода является количественное согласие эмпирических изотерм сорбции микрокомпонентов в условиях переменной массы сорбента «lg  $\varepsilon$  – lg [m]» с теоретической моделью (2.7-2.8) сорбции неоднородного («инертного») сорбата в отсутствие обратимой физико-химической связи между отдельными формами (сортами) микрокомпонента [8], рис.2.5А, 2.11, 2.12. Тот факт, что одно и тоже исходное состояние микрокомпонента может в различных сорбционных системах проявлять себя как совокупность кинетически подвижных («лабильных») или инертных форм, прежде всего в зависимости от химических свойств сорбента (см. рис.2.16 и 2.17), указывает на необходимость поиска взаимосвязи между реакционной способностью сорбента (твердая фаза) и сорбата (жидкая фаза) как наиболее вероятной причины обсуждаемых процессов. Явление нарушения кинетической подвижности химических форм микрокомпонентов в процессе сорбции, появления несорбирующихся ионных форм представляет не только теоретический интерес с точки зрения реакционной способности химических элементов в ультраразбавленных растворах, но имеет важное практическое значение при исследовании условий миграции микроэлементов и радионуклидов в природных системах (например отмечается, что после взаимодействия в районе П/О «Маяк» грунтовых вод, содержащих трансурановые элементы с твердыми матрицами, - цементом, глауконитовым песком, алюмофосфатным

стеклом, резко изменяется соотношение катионных, молекулярных и анионных форм радионуклидов этих элементов [21]). Очевидно, что раскрытие механизма, определяющего изменение физико-химического состояния микрокомпонентов в процессе их взаимодействия с сорбентом требует исследования кинетических характеристик сорбционного процесса.

### **2.2.1. Кинетика сорбции микроколичеств золота сульфидом никеля в системе “NaCl – HCl – H<sub>2</sub>O”.**

Ранее было показано, что нарушение межсортового равновесия разносорбирующихся форм является характерной чертой сорбционного поведения микроколичеств золота в хлоридных растворах по отношению к сульфиду никеля. Для экспериментального анализа причин этого явления нами была разработана и применена методика кинетических исследований, позволившая детализировать зависимость величины сорбции радионуклида от времен в статических экспериментах избегая известных методических недостатков традиционной процедуры разделения фаз при измерении удельной активности сорбата или сорбента [227].

Методика заключалась в периодическом радиометрировании исследуемой сорбционной системы «неорганический сульфид – хлоридный раствор с <sup>195</sup>Au» после остановки перемешивания и самопроизвольного осаждения сорбента на дно пробирки. В экспериментах по сорбции при различных рН равновесного раствора объем раствора и масса сорбента сохраняли постоянными и равными соответственно 25 мл и 50 мг (сульфиды никеля или меди использовали в виде слоев, нанесенных на поверхность химически

чистой гранулированной целлюлозы фракции 0,2 – 0,25 мм методом осаждения из гомогенного раствора [233], что обеспечивало хорошие гидродинамические характеристика сорбента). В стеклянную пробирку с исследуемым раствором хлорида натрия вносили радиоактивную метку  $^{195}\text{Au}$  (120 – 200 Бк) в виде азотнокислого раствора, корректировали рН, пропускали раствор через ядерный фильтр с размером пор 0,20 мкм и помещали герметизированную пробирку на магнитную мешалку в термостатируемых условиях. Чтобы уменьшить вклад внешнедиффузионного торможения сорбционного процесса скорость перемешивания устанавливали максимально возможной для данных экспериментальных условий [227]. Пробирка размещалась в измерительное устройство, обеспечивавшее измерение  $\gamma$ -активности раствора с сорбентом в области фотопика  $^{195}\text{Au}$  в спектрометрическом режиме с выводом результатов измерения на печать. После измерения скорости счета пробирки с исходным раствором в нее вносили при перемешивании навеску воздушно-сухого сорбента; через определенные интервалы времени перемешивание прекращали, отключая мешалку сигналом с реле времени, которое одновременно включало пересчетный прибор ПП-9-2М с задержкой по времени, необходимой для оседания сорбента на дно пробирки, и замеряли скорость счета системы «сорбент-раствор» в геометрии исходного раствора. Время с момента остановки перемешивания до начала измерения (60 с) и время измерения скорости счета (100 с) сохраняли постоянными в течение всего кинетического эксперимента. Кинетический эксперимент прекращали, когда за время более часа изменение скорости счета не превышало 3 отн.% (средняя относительная погрешность радиометрирования). Далее измеряли скорость счета

аликвоты (10 мл) равновесного раствора в геометрии исходного раствора и рассчитывали по этим данным величину равновесной сорбции  $^{195}\text{Au}$  сульфидом  $S_\infty$ . После полного удаления исследуемого раствора из пробирки оставшийся сорбент заливали раствором того же химического состава без радиоактивной метки и после осаждения сорбента измеряли скорость счета ( $I_c^{NaCl}$ ) системы. Пересчет полученной зависимости скорости счета от времени в процессе сорбции золота ( $I = I(t)$ ) в зависимость сорбции от времени ( $S = S(t)$ ) проводили исходя из следующего.

В исследуемой системе скорость счета  $I$  (без фона) складывается из значения, определяемого - активностью исследуемого раствора с учетом экранирования и рассеяния излучения материалом сорбента и пробирки ( $I_p^c$ ), и значения скорости счета сорбированного золота при наличии экранирования и рассеяния раствором и материалом пробирки ( $I_c^{NaCl}$ ):

$$I = I_p^c + I_c^{NaCl} . \quad (2.10)$$

В свою очередь

$$I_p^c = I_{ucx}(1-S)\alpha_1 , \quad (2.11)$$

где  $I_{ucx}$  - скорость счета от исследуемого исходного раствора в геометрии исходного раствора без сорбента; коэффициент  $\alpha_1$  учитывает ослабление и рассеяние  $\gamma$  - излучения материалом сорбента и пробирки. Второе слагаемое в (2.10) можно выразить следующим образом

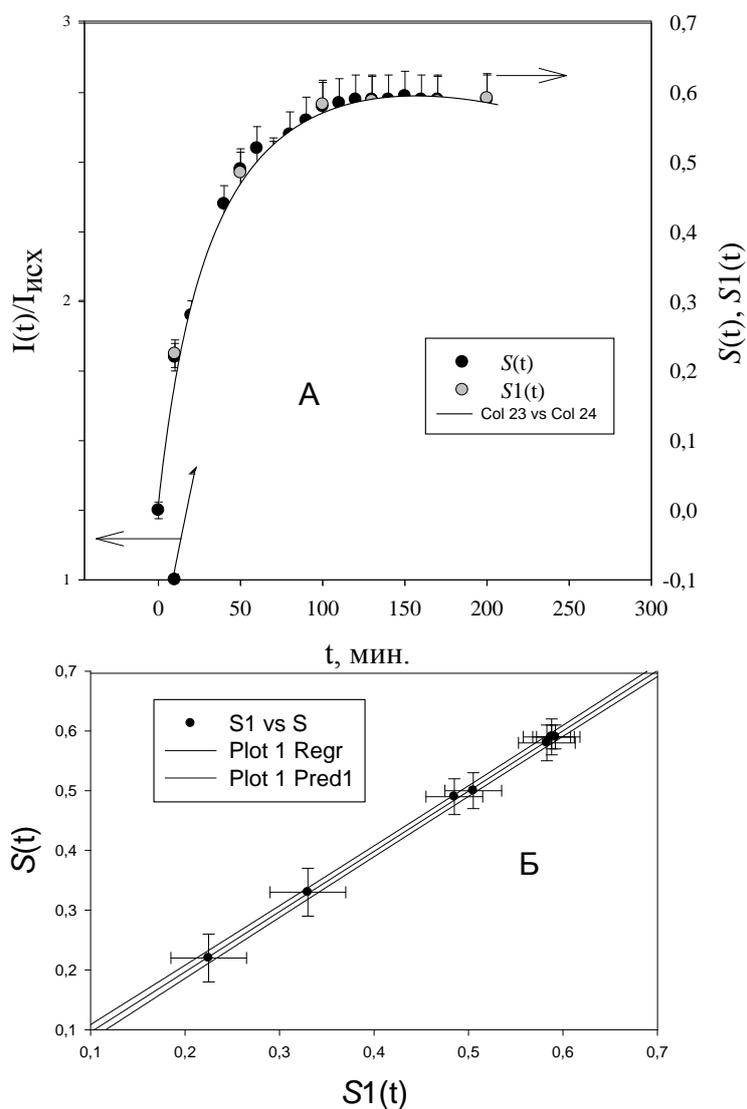
$$I_c^{NaCl} = I_{ucx}S\alpha_2 . \quad (2.12)$$

Коэффициент  $\alpha_2$  учитывает изменение геометрии измерения твердой фазы на дне пробирки, влияние растворителя и материала

пробирки на измеряемую скорость счета от фазы сорбента. Исходя из (2.10-2.12) связь измеряемой величины с сорбцией такова:

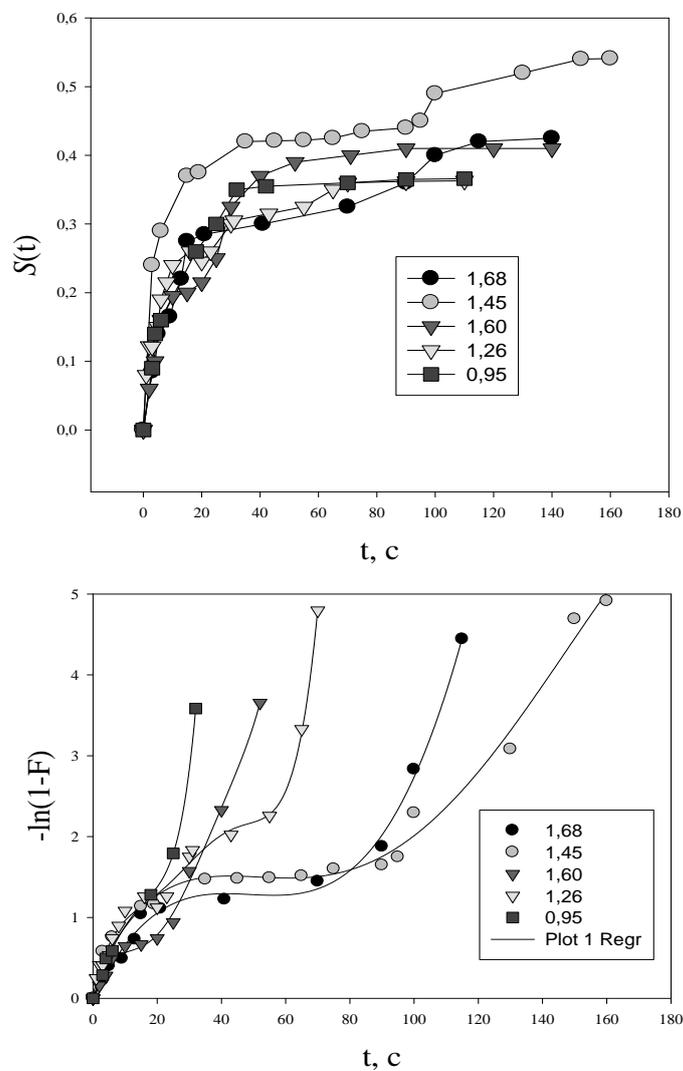
$$S = \left( \frac{I}{I_{исх}} - \alpha_1 \right) / (\alpha_2 - \alpha_1) . \quad (2.13)$$

Коэффициент  $\alpha_1$  рассчитывали после определения скорости счета исследуемого раствора с сорбентом по окончании кинетического эксперимента по (2.10-2.12). По (2.13) с известными  $\alpha_1$  и равновесным значением сорбции  $S_\infty$  находили значение коэффициента  $\alpha_2$  [227]. Для проверки адекватности метода в отдельных опытах сравнивали данные прямого определения значения сорбции золота сульфидом с результатом расчета по (2.13). На рис.2.23А приведен пример кинетических кривых, полученных для исследуемой системы при рН=3,80. Как следует из данных регрессионного анализа, рис.2.23Б, в пределах погрешности эксперимента сравниваемые способы дают один и тот же результат определения доли сорбированного золота. При получении окончательных кривых усредняли данные 2-х параллельных экспериментов, обработку результатов проводили не по экспериментальным точкам, а по линии наилучшего приближения в пределах доверительных интервалов. Выполнение сорбционных экспериментов при повышенных температурах отличалось способом контроля температуры, которую замеряли не в рабочей пробирке, а в идентичной пробирке с раствором, соответствовавшем составу исследуемого [227]. Основной чертой наблюдаемых зависимостей сорбции золота от времени является наличие переходного квазистационарного состояния на кинетических кривых, положение и длительность которого значимо зависит от состава водной фазы, рис.2.24А. Эта особенность наиболее отчетливо выявляется при представлении



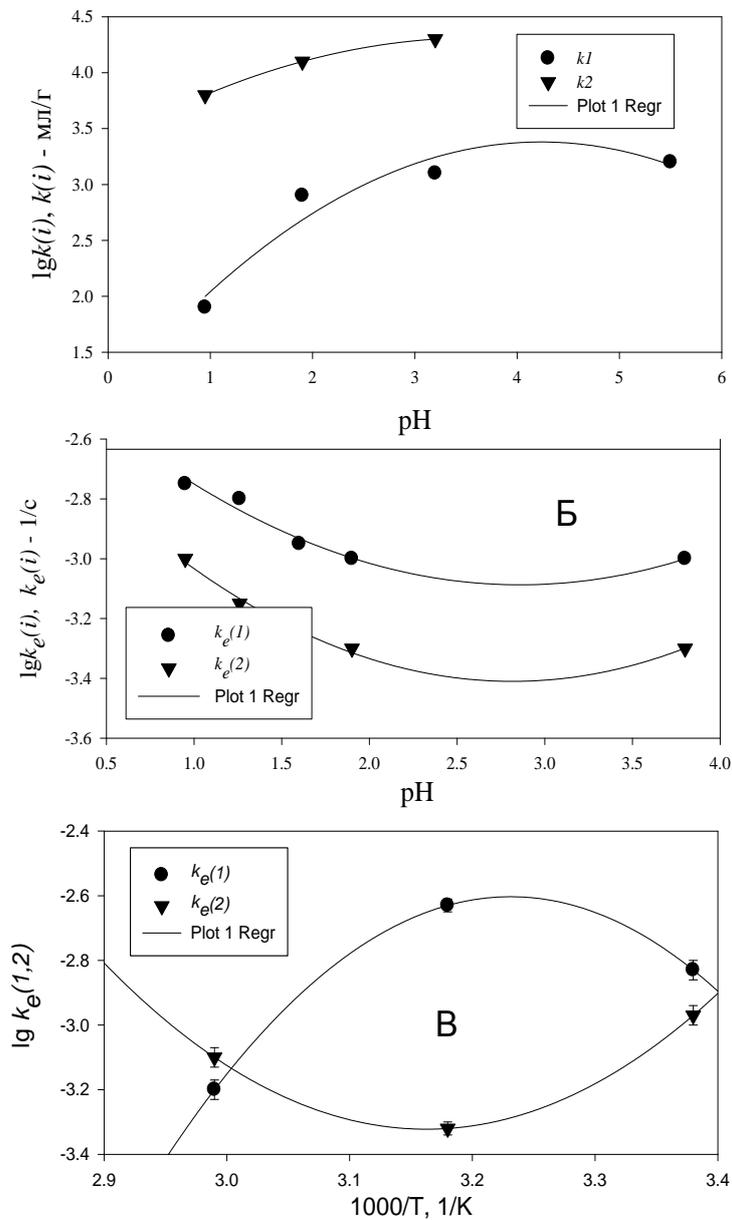
**Рис.2.23.** Изменение относительной скорости счета  $I(t)/I_{исх}$  в исследуемой системе и доли золота, сорбированного сульфидом никеля  $S(t)$  в зависимости от времени контакта фаз при  $pH=3,80$ ,  $25^{\circ}C$ , (А); корреляция значений сорбции, найденных двумя методами (Б).

$S(t)$  - вычислено по (2.13);  $S1(t)$  - найдено прямым измерением.  $m = 50,0$  мг,  $v = 25$  мл;  $S(t)$  вычислены для  $\alpha_1 = (8,30 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$ ,  $\alpha_2 = (3,81 \pm 0,02)$  .



**Рис.2.24.** Пример экспериментальных изотерм сорбции  $^{195}\text{Au}$  сульфидом никеля от времени при различных рН раствора 3 моль/л NaCl (А) и их анаморфозы в координатах реакции первого порядка (Б).

Цифры в рамке – значения рН; пояснения в тексте.



**Рис.2.25.** Экспериментальные зависимости сортовых констант Генри, вычисленных по (2.7–2.8), (А), угловые коэффициенты кинетических кривых, вычисленные по (2.14) для начального и конечного участков изотерм кинетики сорбции золота сульфидом никеля от pH (А,Б) и температуры (В).

Индексы «1» и «2» относятся к начальному и конечному участкам кинетических кривых соответственно.

изотерм кинетики сорбции в координатах реакции первого порядка, рис.2.24Б. Для наблюдаемых зависимостей характерно последовательное развитие сорбционного процесса в виде трех стадий: быстрая реакция на начальной стадии процесса сорбции, которая сменяется квазистационарным состоянием с практически нулевой скоростью, за которой следует заключительный этап, скорость которого ниже скорости сорбции на начальном этапе. Анаморфоза кинетической зависимости представляет собой совокупность двух прямолинейных участков с различающимися угловыми коэффициентами, разделенных линией с нулевым или почти нулевым углом наклона. Определенные методом наименьших квадратов угловые коэффициенты ( $k_e(i)$ ) этих зависимостей по уравнению

$$\ln(1-F) = \ln a_i + k_e(i) \cdot t, \quad (2.14)$$

где  $i$  – номер стадии,  $F = S/S_\infty$ ,  $a_i$  – постоянная для каждой стадии, явным образом зависят от рН раствора, связаны с определенными из экспериментов по статике значениями сортовых коэффициентов распределения  $k(i)$ , рис.2.25А,Б что указывает на кинетический режим сорбции микроколичеств золота сульфидом никеля. Многостадийность процесса сорбции ионов золота проявляется и в наблюдаемой сложной (не ариениусовской) зависимости кинетических коэффициентов  $k_e(i)$  от параметра обратной температуры, рис.2.25В.

В работе [227] предложена следующая интерпретация наблюдаемого многостадийного сорбционного процесса, учитывающая результаты определения исходного физико-химического состояния ионно-коллоидных форм золота в хлоридном растворе в восстановительных условиях в присутствии

фазы сульфида никеля. В исходном растворе, рис.2.12, микроколичества золота находятся в виде двух форм  $\text{AuCl}_2^-$  и  $\text{Au}^0_{\text{кр}}$ . После внесения сорбента в раствора начинается переход в фазу сорбента той части микрокомпонента, которая представлена связана с анионным комплексом  $\text{AuCl}_2^-$  (стадия «1»). Форма элементарного золота предполагается несорбирующейся и стадия «1» приводит к обеднению раствора формой  $\text{AuCl}_2^-$ . Параллельно с сорбцией анионного комплекса идет процесс растворения сульфида никеля до образования насыщенного при данном рН раствора и сопровождающийся переходом сульфидной серы в раствор в форме гидросульфид-ионов и молекул сероводорода. Последние являются одним из наиболее сильных неорганических лигандов для катионов  $\text{Au(I)}$  в растворе [229-232] и их накопление в растворе инициирует конкурентное с сорбцией связывание как ионов золота в виде  $\text{AuCl}_2^-$ , так и металлического коллоидного золота  $\text{Au}^0_{\text{кр}}$  с образованием гидросульфидных и сероводородных комплексов. Для объяснения стационарного состояния необходимо предположить, что хотя бы один из образующихся гидросульфидных комплексов является несорбирующимся, что в результате замедляет или понижает до нуля наблюдаемую скорость сорбционного процесса на промежуточном этапе (стадия «2»). Появление в процессе последовательного комплексообразования сорбирующегося комплекса «запускает» заключительную стадию «3» перехода его в сорбент с отличной от нуля скоростью. Оценка величины коэффициента внешней (гелевой) диффузии  $\beta$ , как конкурирующего с химической кинетикой процесса дает следующую величину для условий эксперимента:

$$\beta = (D \cdot S_y) / (\delta \cdot W \cdot Kd) , \quad (2.15)$$

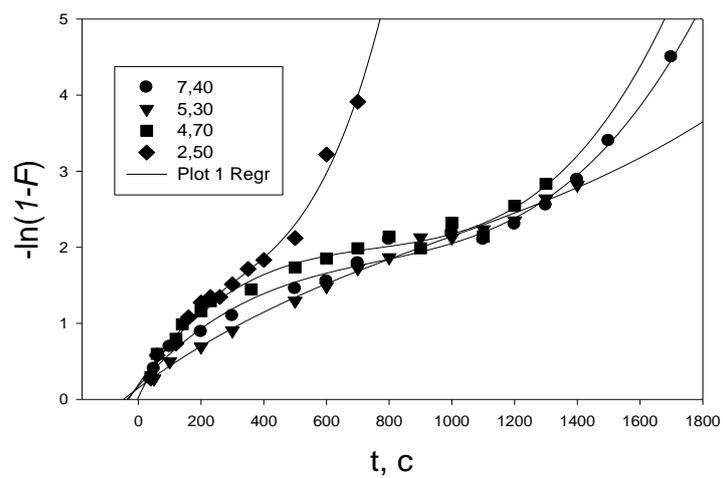
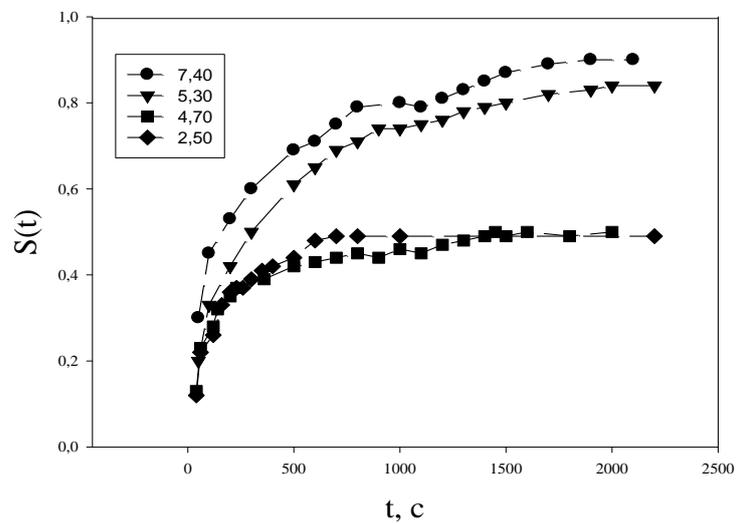
где  $D \sim 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с - среднее значение коэффициента диффузии неорганических ионов в водных растворах с ионной силой менее 4 моль/л;  $S_y \sim 10$  - удельная поверхность сорбента, м<sup>2</sup>/г;  $W \sim 5 \cdot 10^{-6}$  - удельный объем сорбента по данным низкотемпературной адсорбции азота, м<sup>3</sup>/г;  $\delta \sim 10^{-5} - 10^{-6}$  - толщина переходного слоя на границе раздела фаз «сорбент – электролит», м;  $Kd \sim 10^3$  - средний коэффициент распределения сорбента, мл/г. Подстановка этих средних значений в (2.15) приводит к величине коэффициента внешней диффузии  $\beta \sim (0,2 - 20)$  1/с, превышающей эмпирические значения коэффициентов скоростей сорбции по (2.14) на один – два порядка, рис.2.25Б,В. Это говорит о малом влиянии на кинетику процесса сорбции золота из хлоридных растворов стадии внешнедиффузионного массопереноса.

В обсуждавшемся выше качественном механизме сорбции постулируется наличие как сорбирующихся, так и несорбирующихся гидросульфидных комплексов золота. В литературе нами не обнаружено сведений о возможности сорбции комплексов этого типа сульфидными фазами. Выполненные в связи с данной гипотезой эксперименты показали, что введение в содержащий микроконцентрации золота раствор сульфид-ионов вплоть до концентрации 0,1 моль/л приводит к возрастанию коэффициента распределения золота на сульфидах никеля и меди(II). Количественные результаты исследования сорбционных процессов в сероводородных растворах будут изложены далее.

### 2.2.2. Кинетика сорбции микроколичеств ионов серебра сульфидами никеля и меди(II) в системе “NaCl – HCl – H<sub>2</sub>O” и ИМВ.

В предыдущем разделе обсуждались кинетические данные и интерпретация возможного механизма сорбционных реакций с участием твердой фазы сорбента, объясняющая нарушение межсортового равновесия разносорбирующихся ионных форм микрокомпонента (гидроксо-хлоридных и тиокомплексов золота) по отношению к сульфиду никеля. Ионный состав комплексов золота(I,III) в растворе еще до внесения сорбента достаточно сложен, поэтому для доказательства адекватности предлагаемого механизма реальному сорбционному процессу желательно по возможности исключить неопределенности в интерпретации кинетики сорбции, вызванные сложным ионным состоянием исследуемого микрокомпонента в исходном растворе. С методической точки зрения этому требованию отвечает состояние ионных комплексов Ag(I) в растворах NaCl (рис.2.13), и в имитате морской воды (рис.2.14), идентифицированное нами как совокупность хлоридных комплексов состава  $AgCl_2^-$ ,  $AgCl_3^{2-}$  и  $AgCl_4^{3-}$  в термодинамически равновесных соотношениях. Для обоих типов растворов эмпирически равновесные изотермы сорбции указывают на нарушение лабильности разносорбирующихся комплексов Ag(I) при контакте с сульфидом никеля и на равновесный характер изотерм сорбции комплексов Ag(I) сульфидом меди (рис.2.16, 2.17).

Различия сорбционного поведения комплексов Ag(I), с учетом одинакового ионного состава форм серебра в исходном растворе и наблюдаемой зависимости коэффициента распределения от pH (рис.2.15), могут быть связаны прежде всего различиями в кинетике



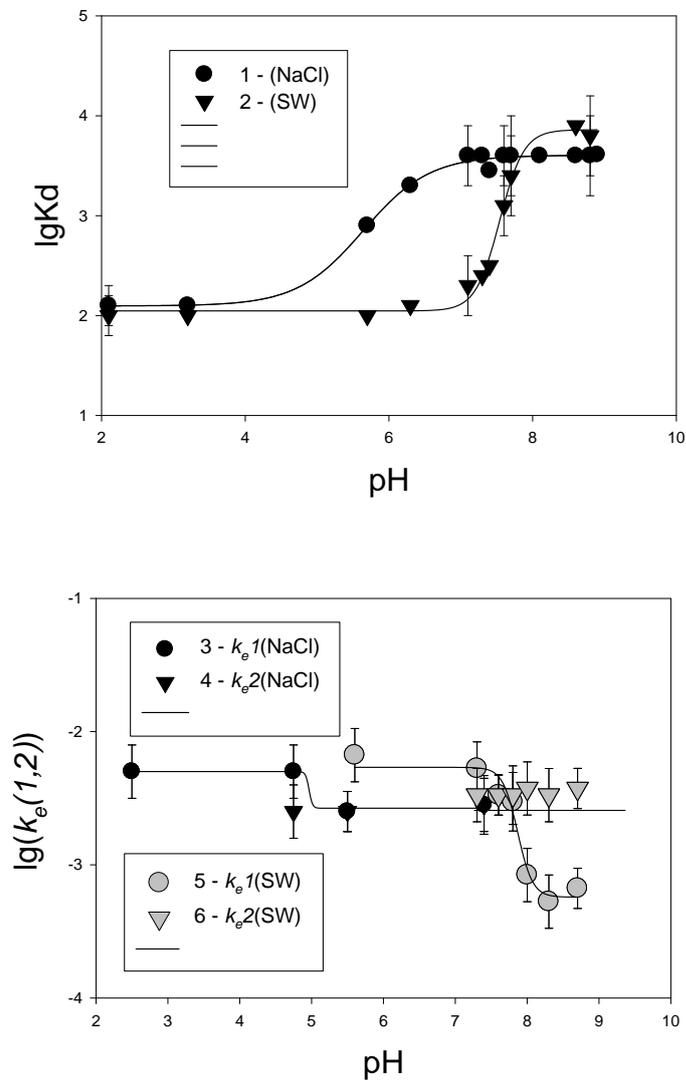
**Рис.2.26.** Зависимость сорбции  $^{110m}\text{Ag}$  сульфидом NiS из раствора 0,70 моль/л NaCl от времени, как функция pH.

Отношение массы сорбента к объему раствора –  $5 \cdot 10^{-3}$  мл/г; температура  $23^{\circ}\text{C}$ .

растворения сорбентов и последующего изменения состава хлоридных комплексов  $\text{Ag(I)}$ . Для проверки данного предположения были выполнены эксперименты по определению зависимости сорбции  $^{110\text{m}}\text{Ag(I)}$  от времени контакта фаз раствора и сорбентов - сульфидов никеля и меди.

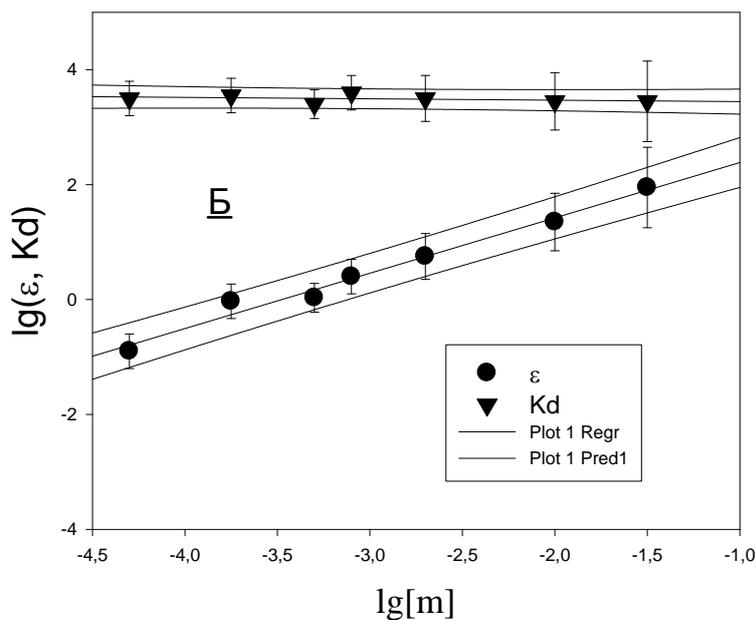
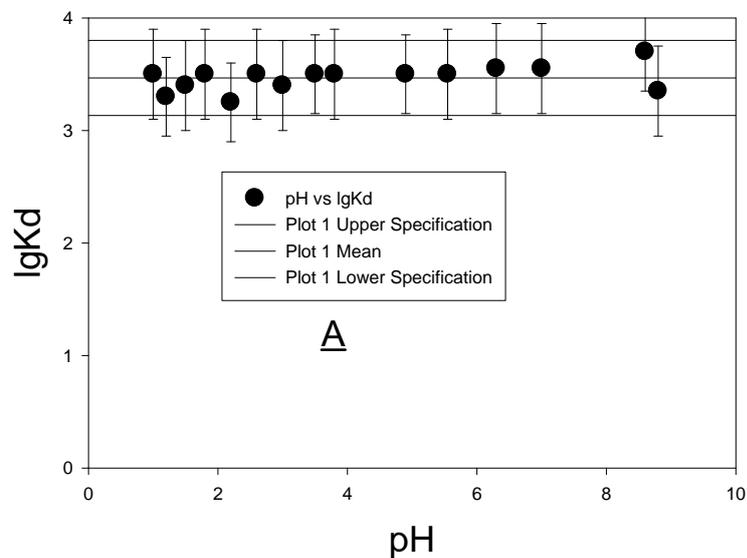
Методика проведения экспериментов по кинетике сорбции  $^{110\text{m}}\text{Ag(I)}$  была аналогична той, что использовалась нами для определения кинетических характеристик сорбции  $^{195}\text{Au}$ . Для получения экспериментальной информации о степени достижения равновесного сорбционного состояния в экспериментах по статике сорбции мы использовали как ранее применявшийся метод достижения равновесия «снизу», когда твердая фаза не насыщена и микрокомпонент находится в водной фазе, так и «сверху», когда твердая фаза насыщена сорбируемым микрокомпонентом, в водной фазе в начальный момент сорбции он отсутствует. Согласно правилам формальной кинетики, изотермы кинетики обратимой сорбции должны приводить к одинаковому конечному результату величины равновесной сорбции не зависимо от способа достижения равновесия.

Прежде всего, результаты кинетических экспериментов при достижении равновесия «снизу» подтверждают сложный многостадийный характер сорбции микроколичеств серебра в растворе хлорида натрия сульфидом никеля, рис.2.26. Как видно из рисунка, независимо от pH водной фазы изотермы кинетики сорбции представляют собой, как и в случае сорбционной кинетики  $^{195}\text{Au}$ , кривые с перегибом, анаморфоза которых в координатах обратимой реакции 1-го порядка по  $\text{Ag}$  (2.14) представляет собой прямые с разными углами наклона, разделенные переходным горизонтальным участком квазистационарного процесса. Из



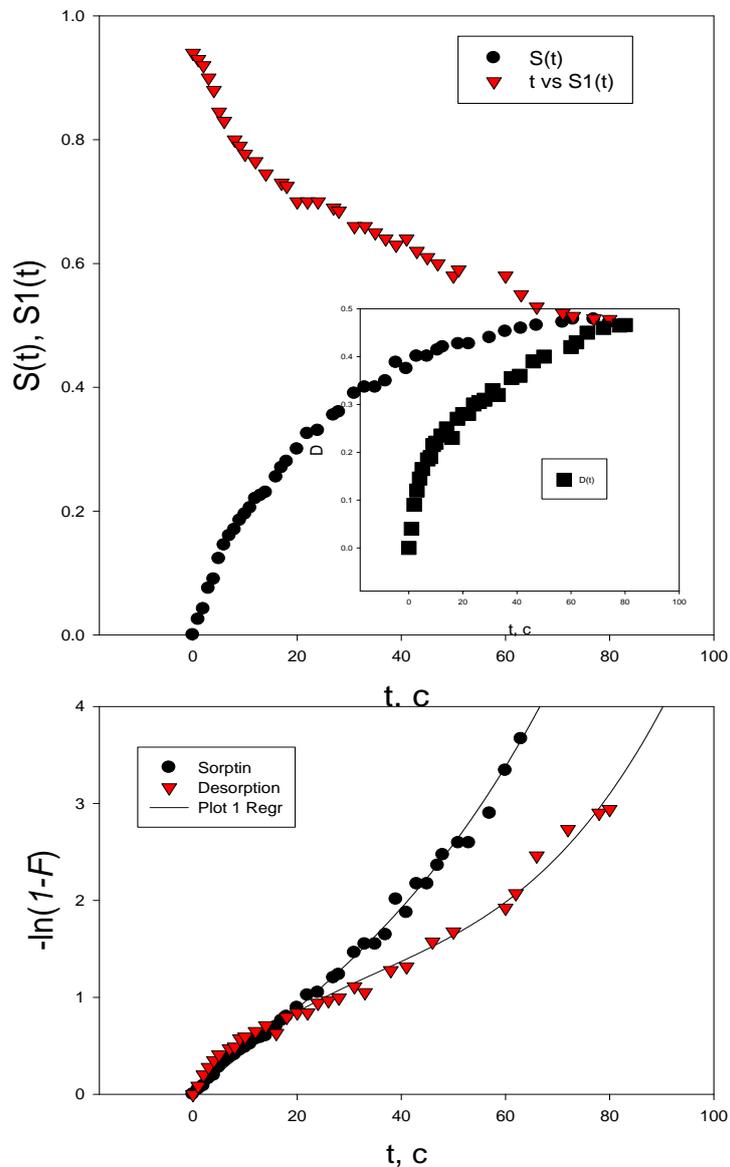
**Рис.2.27.** Изотермы статистики и кинетики сорбции  $^{110m}\text{Ag(I)}$  сульфидом никеля из раствора 0,7 моль/л NaCl и имитата морской воды (SW) как функция pH.

$K_d$ , мл/г;  $k_e(1,2)$  -1/с;  $[m] = 2 \cdot 10^{-3}$  г/мл; температура  $25^{\circ}\text{C}$ .



**Рис.2.28.** Изменение коэффициента распределения ( $K_d$ , мл/г) ионов  $Ag(I)$  при сорбции сульфидом меди из 0,7 моль/л  $NaCl$  как функция  $pH$  (А) и изотермы сорбции в условиях переменной массы сорбента (Б).  
Вертикальные линии –  $3\sigma$  интервал оценки среднего значения  $K_d$ .

А:  $[m]$  -  $4 \cdot 10^{-4}$  мл/г, температура -  $25^{\circ}C$ ; Б –  $pH=6,3$ .



**Рис.2.29.** Изотермы кинетики в режимах «сорбция – десорбция» для системы  $^{110m}\text{Ag(I)}\text{-NaCl-CuS}$ .

А - сорбция в условиях достижения равновесия «сверху»  $S_1(t)$ , и «снизу»  $S(t)$ ; вставка – кинетическая кривая десорбции при том же рН;

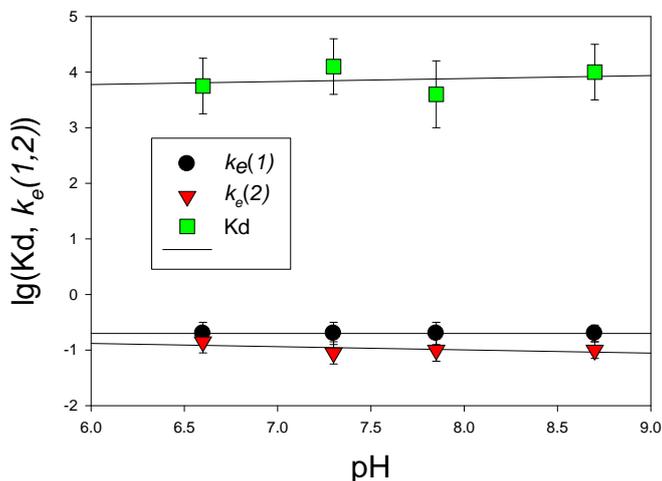
Б - анаморфоза кинетических кривых сорбции и десорбции микроколичеств серебра. Ионная сила раствора – 0,70 моль/л, рН = 6,77,  $[m] = 3,33 \cdot 10^{-5}$  г/мл, температура – 25 °С.

сопоставления зависимостей коэффициентов распределения серебра  $K_d$  и кинетических коэффициентов  $k_e(1,2)$  в (2.14), характеризующих процесс распределения на начальном (1) и конечном (2) этапах сорбции от рН видна корреляция изменения статических и кинетических параметров сорбции. При  $pH < 5$  прослеживается только одна кинетическая стадия сорбции, которой соответствует область постоянного  $K_d$ . При  $5 < pH < 6$  наблюдается переходная область, в которой уменьшается коэффициент скорости  $k_e(1)$ , отвечающий быстрой стадии сорбции и появляется независимая от рН стадия, характеризуемая коэффициентом скорости  $k_e(2)$ , близким к  $k_e(1)$ . В более щелочной области процесс сорбции становится одностадийным и по данным кинетики и по зависимости  $K_d$  от рН, рис.2.27. Из данного рисунка видно, что сходная картина сорбционного процесса фиксируется и в случае, когда жидкая фаза представляет собой имитат морской воды, однако изменение ионной силы раствора приводит к смещению изотерм статики и кинетики сорбции на несколько единиц рН в более щелочную область. Это подтверждает нашу гипотезу о том, что химическое растворение сорбента является определяющим фактором наблюдаемых процессов.

В отличие от сульфида никеля сульфид меди является более химически устойчивой фазой, что объясняет отсутствие особенностей на изотермах статики сорбции микроколичеств серебра при изменении рН и отношения массы сорбента к объему водной фазы, рис.2.28А,Б. Вид изотерм, а именно выполнение арбитражного признака [8]

$$\frac{\partial \lg \varepsilon}{\partial \lg [m]} = 1 \quad (2.16)$$

Sorption of Ag-110m from SW imitate by CuS.  
[m]=4E-4, g/ml, 23 oC

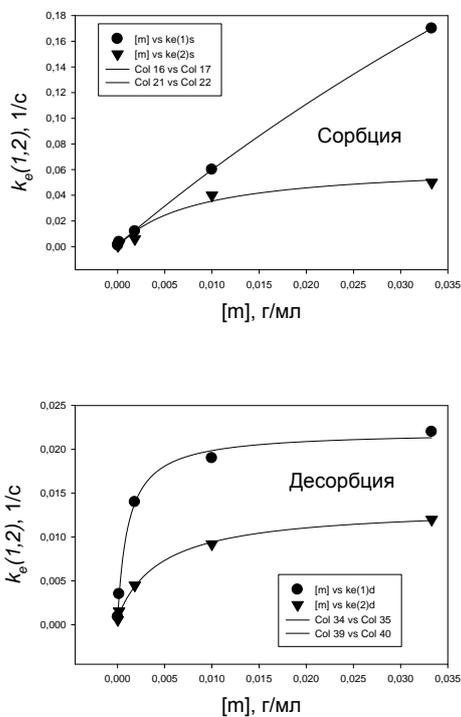


**Рис.2.30.** Влияние кислотности имитата морской воды (SW) на кинетические коэффициенты сорбции ( $k_e(1,2)$ , 1/с) и коэффициент распределения ( $K_d$ , мл/г)  $^{110m}\text{Ag(I)}$  сульфидом CuS.

[m]= $4 \cdot 10^{-4}$  г/мл; температура 23 °С.

рис.2.30. На достижение термодинамического равновесия в случае сорбции  $^{110m}\text{Ag(I)}$  сульфидом меди непосредственно указывают результаты кинетических экспериментов и их обработка по уравнению кинетики обратимой реакции 1-го порядка по ионам серебра (2.14), рис.2.29. Эксперименты по сорбции в условиях достижения равновесия «снизу» и «сверху», пример которых приведен на рис.2.29, показывают, что кривые сорбции и десорбции  $^{110m}\text{Ag(I)}$  с сульфида меди имеет одинаковую форму, подобны кривой кинетики сорбции серебра сульфидом никеля и дают одинаковую величину равновесной сорбции  $S_\infty$ . Все это

подтверждает общий для обеих фаз сорбентов механизм сорбционного процесса.



**Рис.2.31.** Зависимость кинетических коэффициентов  $k_e(i)$ , найденных методом наименьших квадратов по (2.14) от отношения массы сорбента к объему раствора при сорбции/десорбции в системе « $^{110m}Ag(I) - CuS - NaCl$ ».

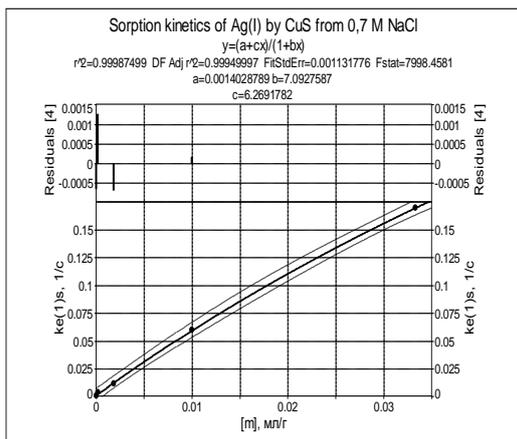
Обратимый и сложный, многостадийный характер сорбции подтверждается также наблюдаемым нелинейным видом зависимости кинетических коэффициентов  $k_e(1,2)$ , характеризующих начальную(1) и конечную(2) стадии процессов сорбции – десорбции от отношения массы сорбента к объему раствора  $[m]$ , рис.2.31.

Формально-математический анализ этих зависимостей методами нелинейной регрессии (выполненный с помощью программы

TableCurve2D) позволил установить что уравнение вида

$$k_e(1,2) = \frac{a + c[m]}{1 + b[m]} \quad (2.17)$$

дает наилучшие среди рациональных функций статистические параметры регрессии (коэффициент корреляции ( $\sqrt{r^2}$ ), стандартное отклонение (FitStd.Err) и коэффициент Фишера (Fstat) при заданном



**Рис.2.32.** Пример регрессионного анализа эмпирической зависимости « $k_e(I) - [m]$ » кинетики сорбции  $^{110m}\text{Ag(I)}$  сульфидом меди при  $\text{pH}=6,77$  с помощью программы TableCurve2D; число рассмотренных регрессионных уравнений – 7330.  $r^2$  – квадрат коэффициента корреляции,  $\text{DFAdj } r^2$  квадрат коэффициента корреляции с учетом числа степеней свободы  $\text{DF}=4$ ;  $\text{FitStdErr}$ . - стандартная погрешность регрессии;  $\text{Fstat}$  - критерий Фишера для сравнения дисперсии по линии регрессии и дисперсии воспроизводимости в точке;  $\text{Residuals}[\text{DF}]$  – отклонения экспериментальных значений от линии регрессии,  $1/\text{c}$ .

$$y = k_e(I); x = [m].$$

кинетических коэффициентов сорбции на начальной и конечной стадиях и характеристических в временах квазистационарного процесса, разделяющего эти стадии ( 400-1000 с для NiS и 10-30 с для CuS), рис.2.26, 2.29. Это приводит к тому, что в первом случае

числе степеней свободы  $\text{DF}$ ). Пример регрессионного анализа зависимости кинетического коэффициента от параметра  $[m]$ , включая зависимость отклонений в точке от линии регрессии приведен на рис.2.32. Зависимость вида (2.17) косвенно подтверждает наличие квазистационарного процесса в кинетике сорбции и должна быть учтена в дальнейшем при построении модели данного кинетического процесса. Изотермы кинетики сорбции ионов серебра сульфидами NiS и CuS качественно подобны, однако приводят к различной форме зависимостей эмпирически-равновесных « $\lg K_d - \lg [m]$ », рис.2.16, 2.28. Наиболее вероятная причина этого состоит в значительной, при общности механизма, разнице в величине

выход сорбции на квазистационарный процесс интерпретирован как достижение равновесного сорбционного состояния.

Подобие наблюдаемой кинетической картины в сорбционных системах с участием ионов  $Au(I,III)$  и  $Ag(I)$  дает возможность предложить, что стадийность процесса сорбции микроколичеств серебра сульфидами никеля и меди также вызвана растворимостью этих фаз и связанным с ней начальным этапом (стадия 1) быстрой сорбции хлоридных комплексов, параллельно протекающими изменением во времени химического состава комплексов серебра за счет превращением хлоридных комплексов полностью, или частично в гидросульфидные комплексы, с последующим переносом в фазу сульфида их сорбирующейся составляющей на заключительном этапе (стадия 2). С точки зрения теории статики сорбции такой кинетический механизм формально соответствует модели сорбционного поведения микрокомпонента при отсутствии, или замедленности межсортовых взаимодействий в сорбционной системе [8, 139-142]. Поскольку при исследовании реальных сорбционных процессов кинетический режим заранее неизвестен, наличие и длительность квазистационарных процессов может варьироваться в неопределенно больших пределах, приводя к регистрации стационарного состояния системы в качестве равновесного. Поэтому требуется анализ возможных линейных механизмов, согласующихся с обсуждавшимся выше трехстадийным процессом сорбции, который позволил бы не только выявить причины появления квазистационарных состояний, но найти априорные критерии проявления таких состояний в экспериментах по статике сорбции.

### **2.3. Линейный механизм сорбции неоднородного сорбата-микрокомпонента по независимым маршрутам.**

Появление точек перегиба на изотермах кинетики сорбции микрокомпонентов в режиме ограниченного объема часто наблюдается в сорбционной практике [227, 257-260]. С другой стороны, формальная кинетика линейного механизма сорбции в закрытой системе предполагает наличие только 2-х особых точек такого рода, - точки неустойчивого равновесия в начальный момент процесса и точка устойчивого равновесного состояния [261]. Таким образом, необходимо ответить на вопрос, возможна ли в закрытой гетерогенной сорбционной системе с сорбатом – микрокомпонентом реализация такого механизма межфазного распределения, при котором зависимость наблюдаемой величины сорбции от времени контакта фаз имела бы особые «точки перегиба», какова связь детального механизма с возможным числом таких точек.

Для всякого детального механизма сорбции микроколичеств химического элемента справедливо условие линейности механизма, когда каждый элементарный акт химического превращения отдельной химической формы  $A_{i,j}$  микрокомпонента представим в виде обратимой реакции типа (2.18) [262-264]:



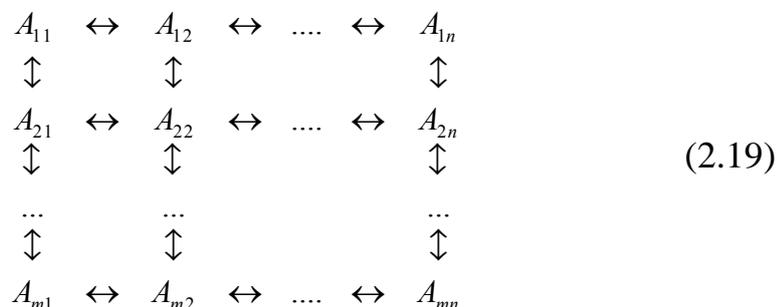
Для выполнения данного условия необходимо: присутствие микрокомпонента в растворе в таких концентрациях, когда можно не учитывать процессы образования им полиядерных комплексов, и наличие избытка постороннего электролита в растворе, при котором реакции ступенчатого комплексообразования можно представлять

как реакции псевдопервого порядка относительно самого микрокомпонента [257].

Характерной чертой неорганических ионообменников является их низкая растворимость в растворах минеральных кислот [235]. Однако усложнение состава раствора, – увеличение кислотности, ионной силы, температуры, присутствие анионов – комплексообразователей, - все эти факторы способствуют росту растворимости неорганических осадков. Повышение растворимости сорбентов в условиях сорбции микрокомпонента (когда статика элементарных актов межфазного распределения подчиняется закону Генри) не влияет на величину его коэффициента распределения, но появление в растворе анионов – продуктов растворения ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и т.д. ) может значительно изменять первоначальный химический состав комплексных ионов сорбируемого микрокомпонента.

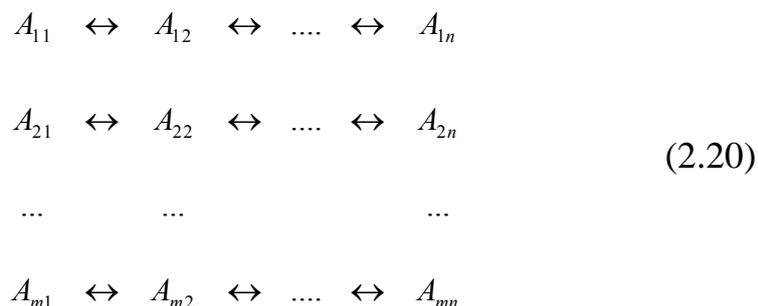
Растворимость твердой фазы – процесс, протекающий во времени, поэтому для оценки влияния растворимости на характер межфазного распределения микрокомпонента требуется соотносить ее как минимум с двумя группами факторов. Это, во-первых, изменение из-за поставки химических компонентов фазы сорбента в раствор качественного и количественного состава физико-химических форм состояния микрокомпонента за счет комплексообразования, коллоидообразования, редокс-процессов. Во-вторых, собственно межфазное распределение форм микрокомпонента. Если каждый из указанных процессов характеризовать временем релаксации:  $t_p$  – для растворения твердой фазы,  $t_u$  – изменения физико-химического состояния микрокомпонента,  $t_c$  – сорбции микрокомпонента, то из большого

числа ситуаций, определяемых соотношением  $t_p, t_u, t_c$  наиболее характерным является случай, когда  $t_p < t_u, t_p < t_c$ . Этот предельный случай и будет проанализирован ниже.



Представим механизм сорбции неоднородного сорбата, состоящего из  $m$  исходных (до внесения неорганического ионита в раствор) форм с  $m(n-3)$  промежуточными несорбируемыми формами в виде графа (2.19) [257, 262]. Предполагается, что в результате взаимодействия некоторого химического компонента – продукта растворения твердой фазы ионита с каждой из исходных форм  $A_{i,j}$ ,  $i = \overline{1, m}$ ,  $j = 1$  возникают промежуточные несорбирующиеся формы  $1 \leq i \leq m$ ,  $1 \leq j \leq n-2$ , которые в результате химических превращений в растворе переходят в сорбирующиеся формы (в этом случае  $j = n-1$ ) и далее – в сорбированные формы ( $j = n$ ). С точки зрения статистики сорбционного процесса в методе ограниченного объема граф (2.19), где каждое ребро – обратимая элементарная стадия, будет соответствовать модели поведения неоднородного сорбата в условиях обратимого перераспределения микрокомпонента между всеми своими формами [8]. Анализ графа (2.19), дающий сравнительно простые выражения для изотерм сорбции при  $n = 2$ , в кинетическом плане затруднителен. Переход к механизму сорбции в условиях, когда связь между компонентами маршрутов графа (2.19) затруднена, требует, чтобы из него были исключены ребра,

отвечающие элементарным стадиям типа  $A_{i,j} \leftrightarrow A_{i+1,j}$ . Это приводит к следующему несвязанному графу (2.20):

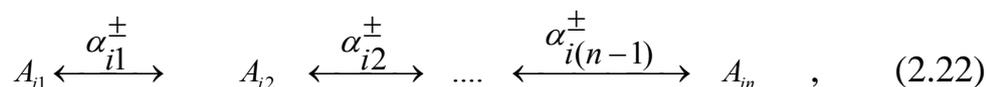


Граф (2.20) соответствует механизму сорбции, при котором число маршрутов не превосходит числа исходных физико-химических форм микрокомпонента. В противном случае появляются несорбирующиеся формы [257].

Используя метод брутто-распределения, будем анализировать кинетические зависимости вида

$$\sum_{i=1}^{i=n} [\overline{A_{in}}] = f(t) \quad , \quad (2.21)$$

где  $[\overline{A_{in}}]$  – концентрация  $i$  – й формы микрокомпонента в твердой фазе, поступающей в сорбент по  $i$  – му маршруту,  $t$  – время от момента контакта фаз. Поскольку накопление  $j$  – й формы микрокомпонента в ионите по механизму (2.20) происходит для разных маршрутов независимо, можно найти аналитическую зависимость для  $i$  – го маршрута с  $(n - 2)$  промежуточными веществами



где символы  $\alpha_{ij}^{\pm}$  – коэффициенты скорости образования/расходования  $j$  – го вещества по горизонтальным дугам графа; для вертикальных дуг приняты обозначения коэффициентов скорости  $\beta_{ij}^{\pm}$ . Выражение

для концентрации сорбированной формы микрокомпонента по (2.21, 2.22) для  $n = i$  имеет вид [265, 257]:

$$[m][\overline{A_{in}}] = \prod_{j=1}^n \alpha_{ij}^{\pm} \sum_{j=1} \left\{ \exp(-l_{ij}t) [A_{i1}]_0 \left[ \prod_{f \neq j=1}^n (l_{if} - l_{ij}) \right]^{-1} \right\}. \quad (2.23)$$

Здесь  $[A_{i1}]_0$  - исходная концентрация первой формы микрокомпонента в растворе,  $l_{ij}$  - корни характеристического многочлена матрицы коэффициентов скорости матричного уравнения вида:

$$\dot{a}_i = \alpha a_i, \quad (2.24)$$

$a_i^T$  - вектор исходных концентраций,  $\dot{a}_i^T$  - вектор скоростей  $\frac{d}{dt}[A_{ij}]$ ,

матрица  $\alpha$  - квадратная матрица вида [266]:

$$\alpha = \begin{pmatrix} -\alpha_{i1}^+ & \alpha_{i1}^- & & & 0 \\ \alpha_{i1}^+ & -(\alpha_{i1}^- + \alpha_{i2}^+) & \alpha_{i2}^- & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ & & \alpha_{i(n-2)}^+ & -(\alpha_{i(n-2)}^- + \alpha_{i(n-1)}^+) & \alpha_{i(n-1)}^- \\ 0 & & & \alpha_{i(n-1)}^+ & -\alpha_{i(n-1)}^+ \end{pmatrix}. \quad (2.25)$$

Наличие особых точек уравнения (2.23) можно найти из условия

$$[m] \frac{d}{dt} [\overline{A_{in}}] = 0. \quad (2.26)$$

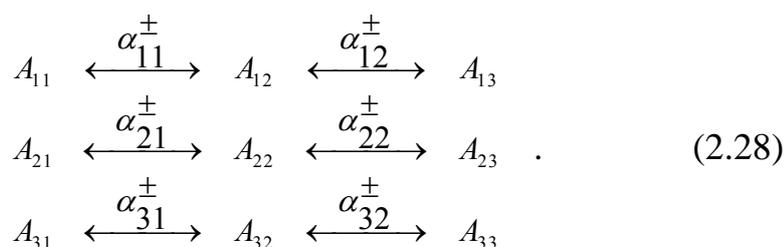
Применяя к (2.26) преобразование Лапласа-Карсона можно показать [257], что справедливо уравнение (2.27),

$$L \left\{ [m] \frac{d}{dt} [\overline{A_{in}}] \right\} = p \prod_{j=1}^n \alpha_{ij}^+ \left[ \prod_{j=1}^n (p + l_{ij}) \right]^{-1} = 0. \quad (2.27)$$

Здесь  $p$  - комплексная переменная. Данное уравнение показывает, что решениям (2.26), а значит и особым точкам (2.23) соответствуют два значения независимой переменной  $t_1 \rightarrow \infty$  и  $t_2 = 0$  [257]. С химической точки зрения это означает, что кинетическая изотерма процесса сорбции по механизму (2.22) имеет точку перегиба в

начальный момент (неустойчивое состояние) и в области достижения равновесия (устойчивое состояние). Таким образом, механизм (2.22) не может вызывать появление точек перегиба на кинетических кривых при  $t_2 < t < t_1$ .

Рассмотрим (2.20) в более общем виде. Поскольку отдельные  $i$ -е функции  $[\overline{A_{in}}]=f(t)$  не имеют особых точек в области  $t_2 < t < t_1$ , последние могут возникать в результате суммирования множества функций этого вида. С химической точки зрения это эквивалентно появлению совокупности маршрутов сорбции исходных форм состояния данного микрокомпонента. Не теряя общности, рассмотрим следующий граф



Согласно (2.23) и [257], выражение для концентрации каждой  $i$ -й сорбированной формы микрокомпонента имеет вид

$$[m][\overline{A_{i3}}] = [A_{i1}]_0 \left[ \frac{\alpha_{i1}^+ \alpha_{i2}^+}{l_{i2} l_{i3}} + \frac{\alpha_{i1}^+ \alpha_{i2}^+ \exp(-l_{i2} t)}{l_{i2} (l_{i2} - l_{i3})} - \frac{\alpha_{i1}^+ \alpha_{i2}^+ \exp(-l_{i3} t)}{l_{i3} (l_{i2} - l_{i3})} \right], \quad (2.29)$$

где  $l_{i2,3}$  - корни характеристического уравнения, причем

$$\begin{array}{l}
 l_{i2} = 0.5(q_i + p_i); \quad l_{i3} = 0.5(q_i - p_i); \quad p_i = \alpha_{i1}^+ + \alpha_{i2}^+ + \alpha_{i1}^- + \alpha_{i2}^-; \\
 q_i = [p_i - 4(\alpha_{i1}^+ \alpha_{i2}^+ + \alpha_{i1}^- \alpha_{i2}^- + \alpha_{i1}^+ \alpha_{i2}^-)]^{0.5}
 \end{array} \quad . \quad (2.30)$$

Просуммировав выражения в правой части (2.29) для всех трех независимых маршрутов в (2.28) получим выражение для величины доли сорбированного микрокомпонента (брутто-сорбции,  $S(t)$ )

$$\begin{aligned}
S(t) &= [m] \frac{\sum_{i=1}^{m=3} (\overline{[A_{i3}]})}{\sum_{i=1}^{m=3} [A_{i1}]_0} = \\
&= [m] \left\{ \sum_{i=1}^{m=3} \tau_i \frac{\alpha_{i1}^+ \alpha_{i2}^+}{l_{i2} l_{i3}} + \sum_{i=1}^{m=3} \tau_i \frac{\alpha_{i1}^+ \alpha_{i2}^+ \exp(-l_{i2} t)}{l_{i2} (l_{i2} - l_{i3})} - \sum_{i=1}^{m=3} \tau_i \frac{\alpha_{i1}^+ \alpha_{i2}^+ \exp(-l_{i3} t)}{l_{i3} (l_{i2} - l_{i3})} \right\}, \quad (2.31) \\
\tau_i &= [A_{i1}]_0 / \sum_{i=1}^{m=3} [A_{i1}]_0.
\end{aligned}$$

Здесь  $\tau_i$  – мольная доля  $i$ -й формы микрокомпонента в исходном растворе. В [257] показано, что в координатах « $F - t$ », где  $F$  – степень превращения исходного набора физико-химических форм микрокомпонента в сорбированные  $F = S(t)/S_\infty$ , и « $\ln(1-F) - t$ » уравнение (2.31) имеет в общем случае не более  $m = 3$  особых точек, включая точки устойчивого и неустойчивого равновесия; механизм (2.20) и его частный случай (2.28) приводит к появлению на кинетических кривых особых точек типа «точка перегиба» и индукционного периода, причем последний не связан с автокаталитическим, или топохимическим характером сорбционного процесса. Функции « $F - t$ » и « $\ln(1-F) - t$ » имеют асимптотический характер.

Для того, чтобы выяснить причину появления особых точек рассмотрим частный случай механизма (2.20) для  $n=3$  и  $m=2$  [257]. Согласно (2.31) условием квазистационарного состояния является выражение вида

$$\frac{d}{dt} [A_{i2}] = [A_{i1}] \left[ \frac{\alpha_{i1}^+ (\alpha_{i2}^- - l_{i2}) \exp(-l_{i2} t)}{l_{i2} - l_{i3}} + \frac{\alpha_{i1}^+ (\alpha_{i2}^- - l_{i3}) \exp(-l_{i3} t)}{l_{i2} - l_{i3}} \right] = 0. \quad (2.32)$$

Уравнение (2.32) соответствует максимальному накоплению в растворе сорбирующихся форм. Характеристические времена установления квазистационарных состояний по отдельным маршрутам  $t_i$  [257]

$$t_i = (1/(l_{i2} - l_{i3})) \ln((\alpha_{i2}^- - l_{i2})/(\alpha_{i2}^- - l_{i3})) . \quad (2.33)$$

Результаты численного эксперимента показывают, что для двухмаршрутного механизма сорбции наблюдается в общем случае индукционный период и «точка перегиба» [257]. В случае, когда коэффициенты скорости элементарных стадий различаются более чем на порядок, «точка перегиба» соответствует доле той исходной формы из набора разносорбирующихся  $\tau_i$ , для которой процесс развивается быстрее; если коэффициенты скорости близки, особая точка не возникает, на кинетической кривой наблюдается излом, как в случае параллельных реакции без промежуточных веществ [261].

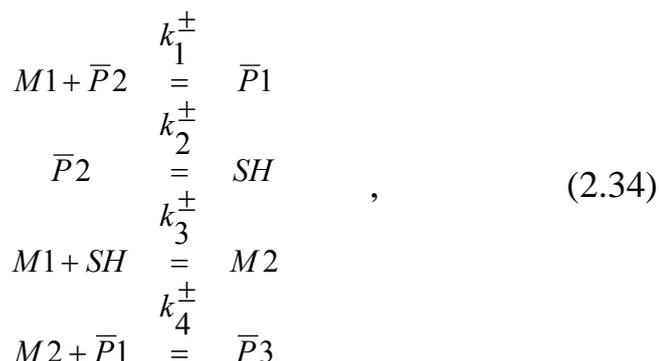
Представляется важным также оценить, при каком соотношении коэффициентов скоростей элементарных стадий по горизонтальным и вертикальным ребрам вместо графа (2.19) можно использовать более простой граф (2.20). В [257] нами показано, что переход от механизма лабильных комплексов (2.19) к механизму инертного сорбата (2.20) требует соблюдения такого соотношения между коэффициентами скоростей, при котором вес любой вертикальной дуги графа (2.19), выходящей из вершины, существенно меньше суммы весов горизонтальных дуг, выходящих из той же вершины. Практически это требование выполняется в случае, когда наименьший из весов  $\{\beta_{ij}^{\pm}\}$  составляет (1-10%) от наибольшего из весов  $\{\alpha_{ij}^{\pm}\}$ . Если принять масштаб времен релаксации процессов  $t_2 \sim 1/\{\alpha_{\min}^{\pm}\}$  и  $t_6 \sim 1/\{\beta_{\max}^{\pm}\}$ , то сформулированное выше условие отвечает соотношению, когда за время прохождения всех реакций по горизонтальным ребрам графа (2.19) реакциями по вертикальным ребрам можно пренебречь. Из этого следует важный практический вывод: если изучаемая сорбционная система ведет себя по данным статики как инертный сорбат при среднем времени установления

эмпирического сорбционного равновесия  $t_3$ , для получения равновесных изотрем сорбции, характерных для лабильного сорбата, необходимо увеличить время контакт фаз до величины  $(10-100)t_3$  [257]. Данный вывод согласуется экспериментально наблюдаемым сорбционным поведением микроколичеств серебра по отношению к различным сорбентам, когда разница в величине кинетических коэффициентов сорбции и характеристических в временах квазистационарного сорбционного процесса (400-1000 с для NiS и 10-30 с для CuS) приводит к модели поведения инертного ( $t_3 \sim 2000$  с) и лабильного ( $t_3 \sim 100$  с) сорбата соответственно, рис.2.26, 2.29.

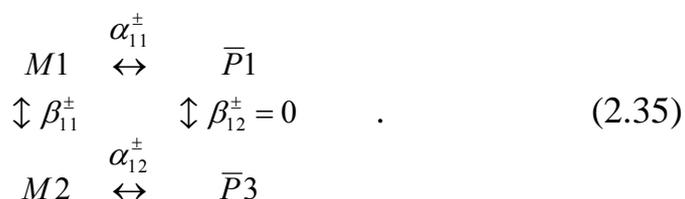
Наглядное представление о взаимосвязи параметров сорбционного процесса с формой кинетической кривой дают результаты численного моделирования механизма (2.19), выполненного нами с помощью программы Gepasi 3.0, разработанной для моделирования кинетических процессов в многокомпонентных химических системах [267-269].

В качестве простейшего сценария, отвечающего как механизму (2.19), так и обсуждавшемуся механизму сорбции неоднородного сорбата сульфидами никеля и меди в условиях их частичной растворимости с выделением в раствор химически нейтральных катионов металла и анионов  $SH_{aq}^-$ , рассмотрена модель сорбции микрокомпонента, представленного в исходном растворе единственной химической формой ( $M1$ ), которая является сорбирующейся и образует сорбированную химическую форму ( $P1$ ); в результате химической реакции с продуктом ( $SH$ ) растворения сорбента ( $\bar{P}2$ ) образуется новая химическая форма ( $M2$ ), которая переходит в сорбент в виде ( $\bar{P}3$ ). Данный механизм можно записать системой реакций (2.34) – (2.35).

Здесь символы с чертой указывают на принадлежность формы к фазе сорбента (сорбированная форма); коэффициенты скорости  $\beta_{12}^{\pm}$  приняты равными нулю, что означает отсутствие непосредственного превращения одной сорбированной формы микрокомпонента в другую; начальные концентрации форм  $[M1]_0$  и  $[M2]_0$  равна постоянной величине и нулю соответственно.

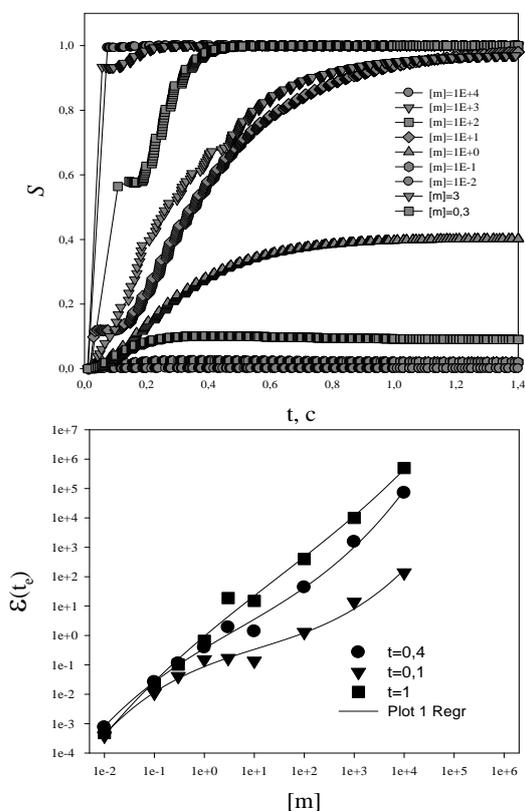


Детальный механизм реакции сорбции в условиях ограниченной растворимости сорбента можно отобразить следующим графом механизма реакций



Численное моделирование сорбционного процесса (2.34), состоящего в наблюдении за накоплением в фазе сорбента суммарной концентрации сорбированных форм  $[\bar{P}1 + \bar{P}3]$  в закрытой системе (т.е. для реализации статики сорбции при постоянном объеме водной фазы) в виде функции сорбции  $S = [m][\bar{P}1 + \bar{P}3]/[M1]_0$  от времени контакта фаз показало, что определяющими факторами вида изотерм кинетики сорбции является соотношение кинетических коэффициентов  $\{k_i^{\pm}\}$  в (3.34) и «концентрации» сорбента  $[m] = [\bar{P}2]$ . Типичный вид изотерм кинетики сорбции микрокомпонента  $M1$  при

соблюдении условия, что начальная концентрация сорбента равна



**Рис.2.33.** Результаты численного моделирования зависимости сорбции от времени при разных массах сорбента  $[m]$  (А - верх) и эмпирически «равновесного» сорбционного отношения  $\varepsilon(t_e)$  как функция массы сорбента для различного времени эмпирического «равновесия»  $t_e$  (Б - низ).

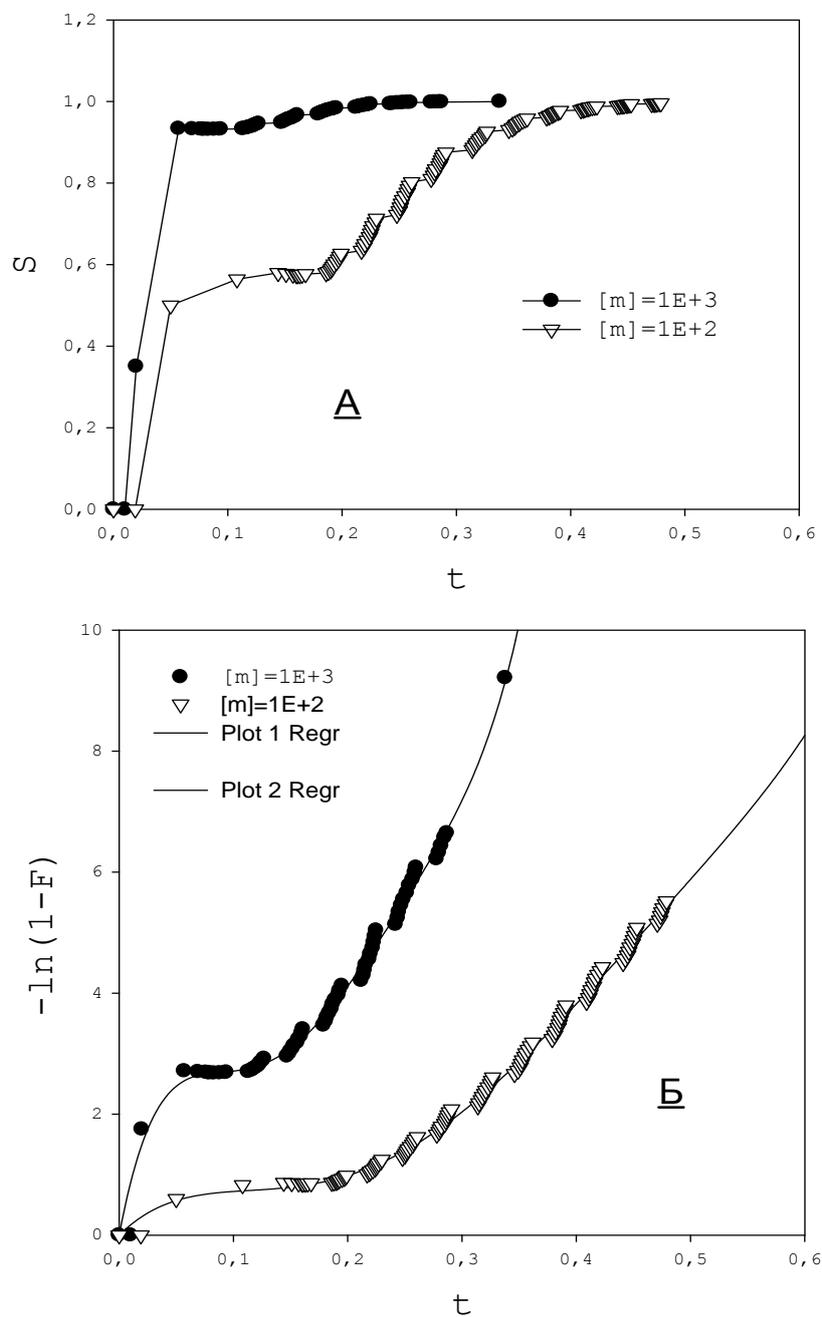
Цифры у точек – значения  $[m] = [\bar{P}2]$  (А) и  $t_e$  (Б).

Параметры модели (относительные единицы): концентрации  $[M1]_0 = 1, [\bar{P}2]_0 = 10$ , остальных компонентов - нуль;

$k_1^+ = 1, k_1^- = 70, k_2^+ = 1, k_2^- = 0,7, k_3^+ = 0,1, k_3^- = 0,01, k_4^+ = 100, k_4^- = 1$

а доля использованной сорбционной емкости при накоплении сорбированных форм пренебрежимо мала, приведена на рис.2.33А и рис.2.34А. Отчетливо проявляется квазистационарная стадия сорбционного процесса, связанная с накоплением в растворе формы  $M2$ ; индукционный период на изотермах отсутствует, т.к. в рассматриваемом механизме исходная форма принята сорбируемой. Поскольку вес вертикальной дуги  $\beta_{11}^\pm$  графа (2.35) включает помимо кинетических коэффициентов параметр  $[m]$ , его вариация, т.е. изменение отношения массы сорбента к объему раствора, позволяет регулировать величину этого весового коэффициента. Тем самым возможным является такое регулирование кинетического механизма

сорбции, при котором создаются необходимые условия для перехода от механизма связного графа (2.19) к несвязному графу (2.20) модели инертного сорбата. Результаты численного моделирования



**Рис.2.34.** Пример зависимости сорбции от времени (А) и ее анаморфоза в координатах реакции 1-го порядка (Б).  
F - степень достижения равновесия.

кинетической схемы (2.34) показывают, что уменьшение параметра  $[m]$  приводит к появлению квазистационарного состояния на кинетических кривых сорбции, рис.2.33А, которое вызвано замедлением скорости накопления промежуточной формы ( $M2$ ), появляющейся в результате растворения сорбента ( $\bar{P}2$ ) с выделением лиганда ( $SH$ ), и взаимодействия последнего с формой ( $M1$ ) по схеме (2.34). Это квазистационарное состояние отчетливо выявляется на анаморфозах кинетических кривых в координатах уравнения реакции первого порядка по сорбируемым ионам, рис.2.34Б, которые по внешнему виду подобны экспериментальным кинетическим кривым сорбции микроколичеств золота и серебра сульфидом никеля (см. рис.2.24, 2.26, 2.29). Данный механизм приводит к важным следствиям при рассмотрении его сорбции с позиции эмпирически фиксируемого равновесия в сорбционной системе. Анализируя спектр значений сорбционного отношения при различных временах эмпирического равновесия  $t_e$  (рис.2.33,Б) можно видеть, что эмпирически «равновесные» изотермы в координатах « $\lg \varepsilon(t_e) - \lg [m]$ » обнаруживают перегиб, указывающий на замедленность межсортовых равновесий в системе сорбирующихся форм микрокомпонента если данное время  $t_e$  значительно меньше времени перехода в область равновесия,  $t_\infty$  (для данных численного эксперимента  $t_e \ll t_\infty$  и  $t_\infty > 1,4$ ). Причиной появления перегиба на изотермах статики является квазистационарный кинетический процесс. Поскольку априорно неопределенная длительность этого процесса может объективно вести к фиксации квазиравновесного состояния сорбционной системы в качестве эмпирически «равновесного», перегиб на кинетических изотермах сорбции как и на изотермах статики в

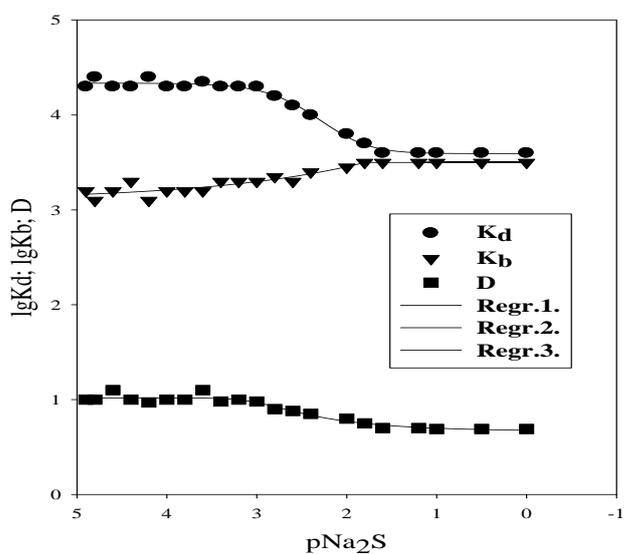
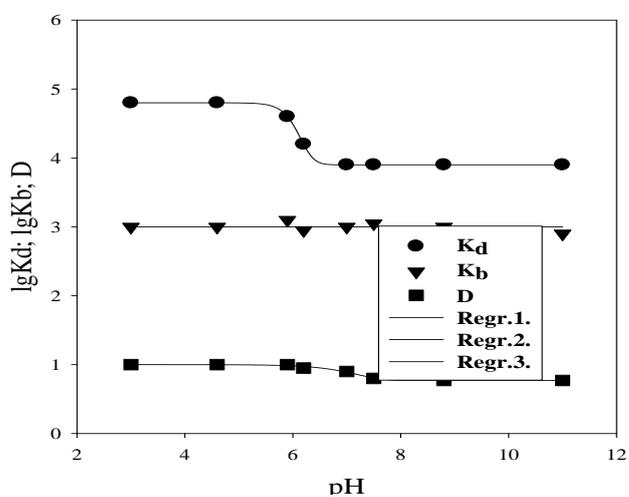
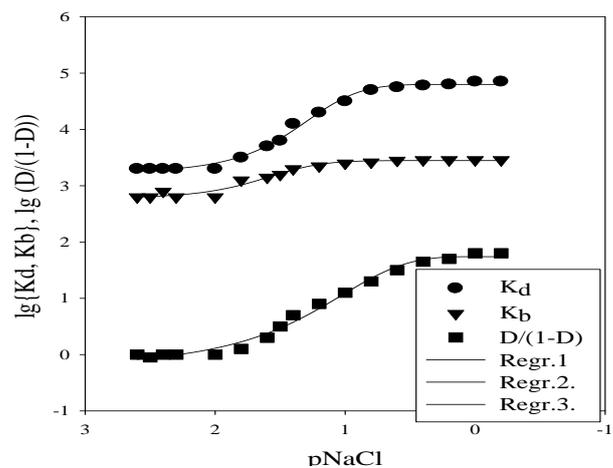
методе ограниченного объема может служить признаком изменения состояния сорбата за счет ограниченной растворимости сорбента.

Таким образом формально-математический анализ механизма сорбции микрокомпонента по независимым маршрутам, выполненный нами выше на примере анализа графа (2.19) находит подтверждение в результатах численного моделирования кинетического механизма (2.34-2.35). Ключевыми, при соотнесении модели с реальным механизмом сорбции микроколичеств Ag(I) и Au(I) сульфидами никеля и меди, являются допущения: 1) - о возможности взаимодействия этих ионов с лигандами (гидросульфид-ионами,  $\text{SH}_{\text{aq}}^-$ ) в растворе с образованием относительно устойчивого ионного комплекса, 2) – о способности сорбироваться тиокомплексов Ag(I) и Au(I) сульфидами. Для доказательства адекватности обсуждаемого механизма в целом необходима экспериментальная проверка указанных допущений.

#### ***2.4. Экспериментальное исследование форм состояния микроколичеств Au(I), Ag(I), Bi(III) в растворах NaCl -Na<sub>2</sub>S.***

##### **2.4.1. Химия сорбционных процессов с участием тиокомплексов <sup>195</sup>Au(I) в системе NaNO<sub>3</sub> – NaCl-Na<sub>2</sub>S-HCl-H<sub>2</sub>O.**

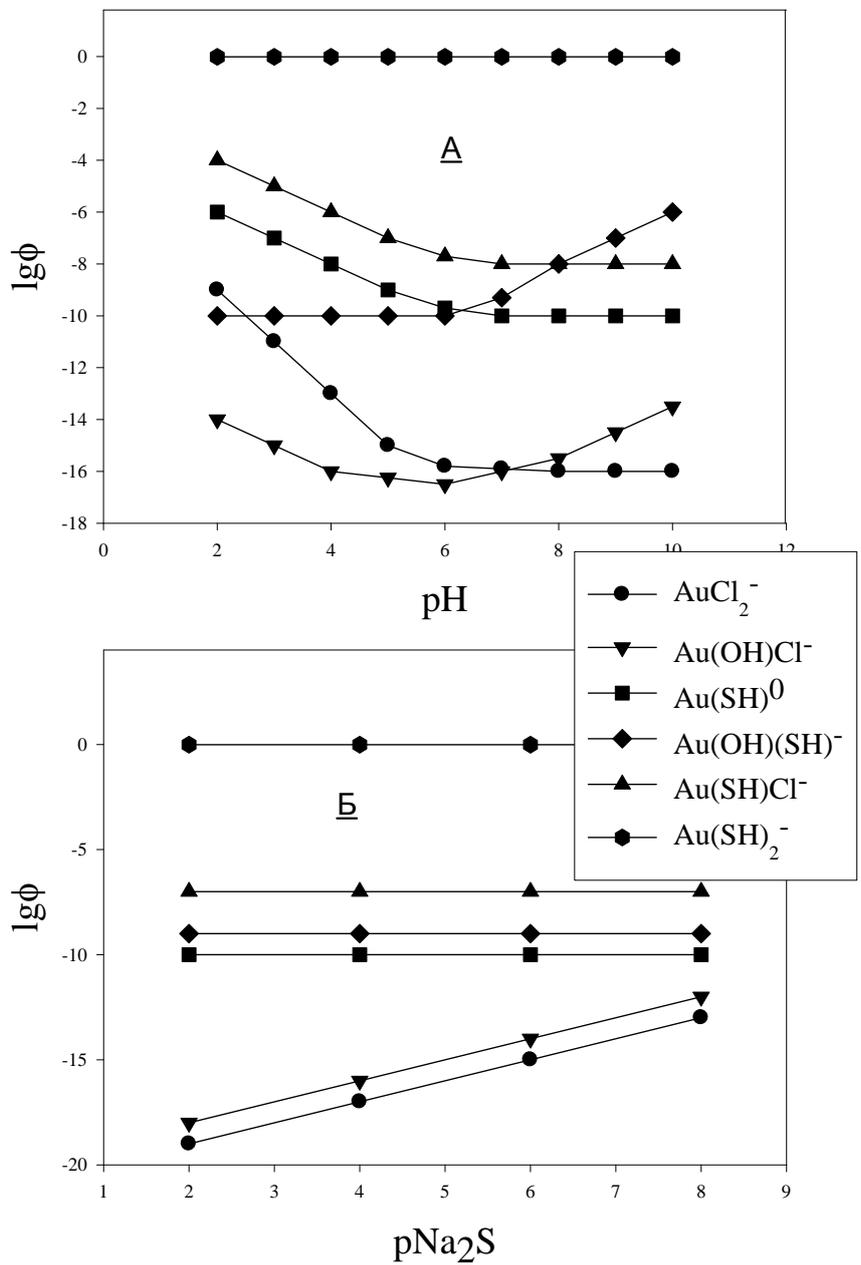
В предыдущих разделах показано, что процессы сорбции микроколичеств золота неорганическими сульфидами из хлоридных растворов могут быть представлены в виде многостадийного механизма, включающего последовательно-параллельный процесс перехода разносорбирующихся физико-химических форм сорбата по двум независимым кинетическим маршрутам [255, 270]. В основе обсуждаемого механизма лежит предположение о изменении химического состава исходных ионных форм сорбата вследствие их



**Рис.2.35.** Изотермы сорбции Au-195 сульфидом никеля при ионной силе 3 моль/л и 23 0С. в атмосфере аргона [275].  $D$  – доля коллоидов в равновесном растворе.  $pNaCl = -\lg C(NaCl)$ ;  $p Na_2S = -\lg C(Na_2S)$ .

взаимодействия с продуктами частичного растворения сорбента. В процессе поглощения сульфидом хлоридного комплекса Au(I) на начальном этапе сорбционного процесса в рамках ионообменного механизма [271-274], продукты растворения сульфида ( $\text{H}_2\text{S}^0$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) взаимодействуют с хлоридным комплексом и, возможно, несорбирующейся частью золота ( $\text{Au}_{\text{кр}}^0$ ,  $\text{Au}_{\text{ақ}}^0$ ) с образованием одного, или нескольких сорбируемых молекулярных форм (тиокомплексов), которые накапливаются в растворе и переходят в твердую фазу сульфида на заключительной стадии сорбционного процесса. Экспериментальная проверка данного механизма была проведена путем требует переноса исследуемой системы в условия, где равновесные процессы комплексообразования с участием тиокомплексов можно наблюдать за счет обеспечения высокой и контролируемой концентрации свободного сульфида (ионно-молекулярных форм  $\text{H}_2\text{S}^0$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) [275].

С целью предотвращения процессов окисления сульфидной серы все химические операции проводили в боксе в атмосфере аргона марки «ч» при избыточном давлении газа  $40 \text{ кгс/м}^2$ . Концентрацию электролитов с ионной силой 3 моль/л устанавливали по навескам солей квалификации «х.ч.», регулируя pH соляной, азотной кислотами или раствором гидроксида натрия. Растворы сульфида натрия готовили из реактива (девятиводной соли), предварительно промытого небольшой порцией дистиллированной воды и осушенного между листами фильтровальной бумаги, и насыщенного аргоном раствора хлорида или нитрата натрия. Из приготовленных исходных растворов получали растворы заданного состава по принципу изомолярных серий, что позволяло варьировать концентрация только одного из лигандов в растворе с сохранением постоянной ионной силы. Для удаления взвесей и коллоидов



**Рис.2.36.** Диаграмма состояния золота (доля комплексов φ) в системе при ионной силе =3 моль/л и 25 0С, P(O<sub>2</sub>)=9,8 Н/м<sup>2</sup>.

А- pNa<sub>2</sub>S=4; Б – pH=6,0.

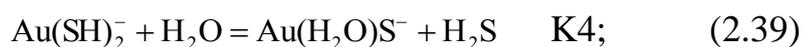
исследуемые растворы перед внесением радиоактивной метки Au-195 фильтровали через ядерный фильтр 0,14 мкм. Удельная активность Au-195 обеспечивала аналитическую концентрацию золота в растворах на уровне  $3 \cdot 10^{-9}$  моль/л [275]. После выдержки приготовленных растворов в стеклянных пробирках до установления изотопного равновесия выполнялся сорбционный эксперимент и измерение удельной активности проб по стандартной методике, описанной ранее. Долю коллоидного состояния золота в равновесном растворе (D) после сорбции сульфидом никеля определяли методом ультрафильтрации исследуемого раствора через ядерный фильтр размером пор 0,14 мкм; долю золота, сорбированного стенками пробирки определяли после десорбции золота раствором тиомочевины с pH=1,47 по серной кислоте в течении 12 час. По данным измерений удельной активности рассчитывали коэффициент распределения золота между раствором (включая ионную и коллоидную составляющие состояния) и сорбентом (Kb), коэффициент распределения для ионно-молекулярной подсистемы за вычетом коллоидов (Kd), и долю золота, сорбированного стенками пробирки используя обычную процедуру расчета [225]. Все сорбционные характеристики вычисляли с учетом найденных величин сорбции золота стенками, не превышавших 8% [275]. Результаты обработки экспериментальных данных приведены в виде точек на рис.2.35.

Моделирование термодинамически вероятного состава комплексов золота при аналитической концентрации  $3 \cdot 10^{-9}$  моль/л с учетом образования смешанно-лигандных комплексов при ионной силе 3 моль/л было выполнено нами в работе [275] и его результаты показаны на рис.2.36. Как видно из рис.2.65-2.36, состояние микроколичеств золота в хлоридно-сульфидных растворах

характеризуется совокупностью коллоидных и ионодисперсных форм. Введение в раствор сульфидного сорбента приводит к конкурентному распределению золота между сорбентом и сульфидом, о чем свидетельствует симбатность зависимостей  $K_d$  и доли коллоидов  $D$  от состава жидкой фазы. Согласно данным расчета [275] образование собственной фазы сульфида золота в данных термодинамических условиях маловероятно, поэтому появление коллоидной составляющей золота можно объяснить образованием коллоидов сорбционного типа, которые образуются с участием неконтролируемых примесей в жидкой фазе. Поскольку при фильтрационной подготовке исходных растворов отделялась основная масса взвеси и коллоидов, источником их возникновения становится препарат Au-195. Действительно, по данным паспорта на циклотронный изотоп Au-195, основными химическими примесями в нем являются Si и Fe, концентрации которых в условиях экспериментов составляли величину (моль/л)  $>2 \cdot 10^{-5}$  и  $>2 \cdot 10^{-7}$  соответственно. Данный уровень концентрации железа объясняет возможность образования прит-пирротинового коллоида при  $pNa_2S < 6$  и как следствие перераспределение ионов золота между сульфидами железа(II) и никеля(II) [275]. Эта часть золота определяется в виде доли коллоидной фракции золота ( $D$ ), рис.2.35.

Из диаграммы рис.2.36 следует, что основными формами золота, способными участвовать в сорбции, являются комплексы состава  $Au(SH)_2^-$ ,  $Au(SH)Cl^-$  и  $Au(OH)(SH)^-$  или  $Au(H_2O)S^-$ . Анализ сорбционных равновесий с участием этих комплексов и сульфида никеля (сорбетна) в виде системы уравнений (2.36-2.41)





показал что уравнение (2.42), связывающее коэффициент распределения золота (Kd) с равновесными параметрами раствора

$$Kd = \frac{K2 + K1K3[Cl](1 + K6h)[S]_0^{-1} + K4K5(1 + K6h)[S]_0^{-1}K_6^{-1}h^{-1}}{1 + K1[Cl](1 + K6h)[S]_0^{-1} + K4(1 + K6h)[S]_0^{-1}K_6^{-1}h^{-1}}, \quad (2.42)$$

полностью отражает реально наблюдаемые зависимости, рис.2.35.

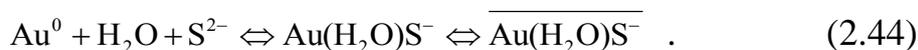
В (2.42) [Cl] - концентрация хлорида натрия, моль/л; h - концентрация ионов водорода, моль/л; [S]<sub>0</sub> - концентрация сульфидной серы, моль/л; K6=5,11·10<sup>6</sup> - вторая константа протонирования, пересчитанная для ионной милы 3 моль/л ; знак черты в (2.36-2.41) –указывает на принадлежность к фазе сорбента (сульфида никеля). Была выполнена проверка модели (2.36-2.41) методом нелинейного регрессионного анализа, показавшая что данная модель статистически адекватна экспериментальным данным при доверительной вероятности >0,8 [275]. Были определены концентрационные константы сорбции (мл/л): K2 = (1,3±0,9)·10<sup>3</sup>, K3 = (3,8±2,6)·10<sup>4</sup>, K5= (1,4±1,0)·10<sup>4</sup>, дисперсии адекватности 2·10<sup>-2</sup> и 3·10<sup>-2</sup> для изотерм «lgKd-pNa<sub>2</sub>S» и «lgKd-pNaCl» соответственно; найдено совпадение в пределах погрешности вычисленных и термодинамических констант реакций (2.36) и (2.39) [275]. На рис.3.36 результаты моделирования показаны в виде линий, полученных расчетным путем по уравнению (2.42) для найденных по экспериментальным данным значений констант K2-K5.

Полученная модель (2.42) показывает значительное сорбционное сродстве тиокомплексов золота к сульфиду никеля в

хлоридно-сульфидных водных растворах и позволяет ответить на вопрос о механизме сорбции микроколичеств золота сульфидом никеля из хлоридных растворов. В разделах 2.1.2 и 2.2.1 отмечалось, что экспериментальные данные по статике и кинетике сорбции микроколичеств золота(I) сульфидом никеля косвенно указывают на значительную роль продуктов растворения сульфида в образовании сорбирующихся форм золота (предположительно тиокомплексов). Формальное обоснование линейного механизма сорбции микрокомпонента при котором появляется квазистационарное состояние, связанное с взаимодействием между исходными формами микрокомпонента и анионными продуктами растворения сорбента сделано в разделе 2.3. Полученные экспериментальные данные по сорбционному поведению микроколичеств золота в хлоридно-сульфидных растворах доказывают сделанные нами ранее предположения (раздел 2.3) как о возможности взаимодействия ионов Au(I) с SH<sup>-</sup> - ионами в растворе, так и о значительном химическом сродстве образуемых тиокомплексов золота к сульфиду никеля.

Действительно, решение уравнения (2.42) для случая  $[S]_0 \rightarrow 0$  и  $[Cl]=3$  моль/л показывает, что в зависимости от pH раствора коэффициент распределения тиокомплексов золота может принимать значения  $K_d=K_3$  при  $pH < 4$  и при  $K_d=K_5$  при  $pH > 5$ . Этот вывод совпадает с зависимостью сортовых коэффициентов распределения (констант Генри,  $k_i$ ) от pH для случая сорбции микроколичеств золота из хлоридного раствора, рис.2.12. Следовательно, константа  $k_1$  характеризует сорбцию сульфидом никеля комплекса  $Au(SH)Cl^-$ , и константа  $k_2$  – комплекса  $Au(H_2O)S^-$  и предложенный на основании кинетических исследований

механизм сорбции можно конкретизировать следующей схемой реакций:



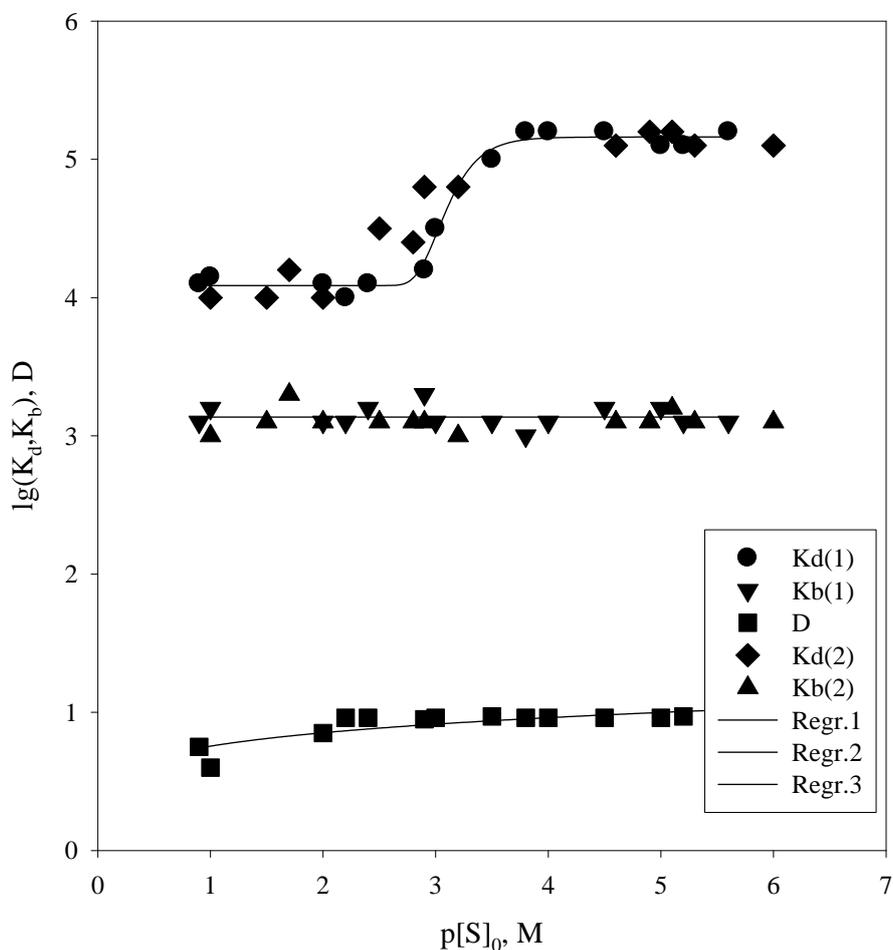
Наличие стадии поступления  $\text{SH}^-$  – ионов в раствор за счет ограниченного растворения сульфида никеля позволяет, совместно с реакциями (2.43), (2.44), свести кинетику сорбции к рассмотренному ранее (раздел 2.3) механизму, аналогичному (2.34) и объясняющему появление квазистационарного состояния на кинетических кривых. Если стадии перехода исходных форм золота в сорбируемые тиокомплексы характеризуются соотношением констант прямой и обратной реакций, которое делает этот переход практически необратимым, обеспечивается приблизительное равенство  $\tau_1 \approx \phi(\text{AuCl}_2^-)$  и  $\tau_2 \approx \phi(\text{Au}^0)$ , где  $\phi$  – мольные доли форм золота в исходном растворе [275]. Важно также и то, что при малых концентрациях сульфидной серы в растворе ( $[\text{S}]_0 \rightarrow 0$ ) коэффициент распределения согласно модели (2.42) не зависит от концентрации  $[\text{S}]_0$ .

Таким образом, результаты исследования сорбционного поведения микроколичеств золота в хлоридно-сульфидных растворах подтверждают сформулированные в предыдущих разделах положения о зависимости механизма сорбции микрокомпонента в области закона Генри как от исходного физико-химического состояния сорбата, так и от химической растворимости сорбента (сульфида никеля).

#### 2.4.2. Химия сорбции с участием тиокомплексов $^{110}\text{Ag(I)}$ в системе $\text{NaNO}_3 - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{S} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ .

Данные раздела 2.2.2. по кинетике сорбции микроколичеств серебра сульфидами никеля и меди приводят к выводу о том, что наблюдаемое на изотермах кинетики квазистационарное состояние, стадийность процесса сорбции серебра, также как и в экспериментах по сорбции ионов золота, вызваны ограниченной растворимостью сорбентов и изменением состава хлоридных комплексов серебра с образованием устойчивых и сорбируемых гидросульфидных комплексов.

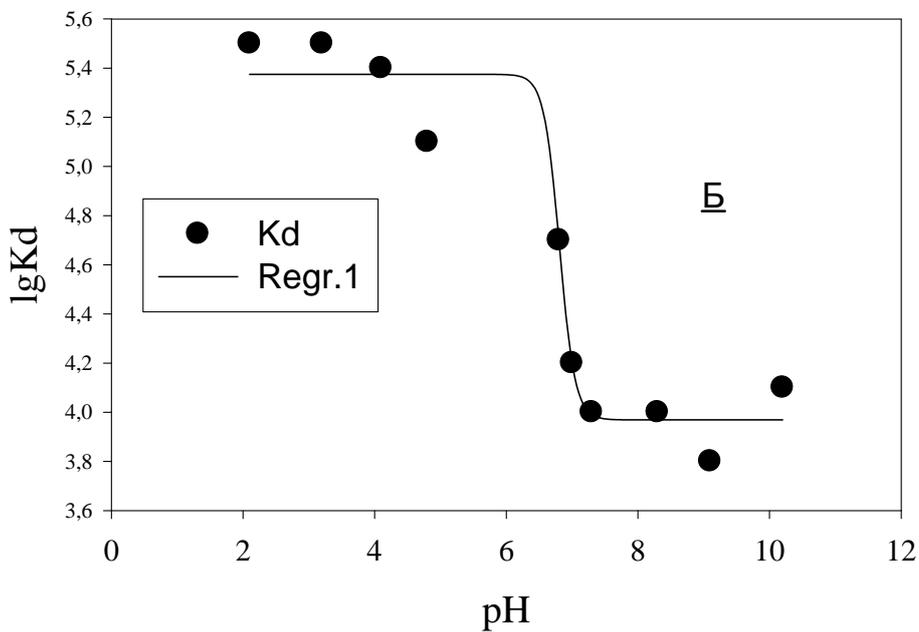
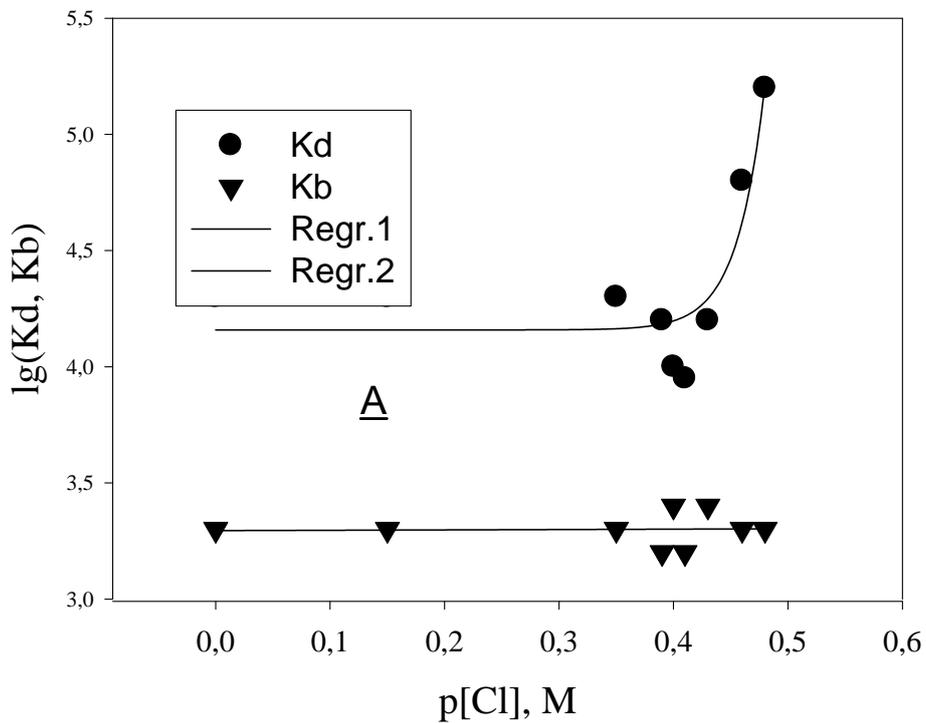
Химическое подобие элементов IB группы Периодической системы позволяет предполагать некоторую аналогию в устойчивости и сорбционном поведении тиокомплексов  $\text{Au(I)}$  и  $\text{Ag(I)}$ . Однако состав комплексов  $\text{Ag(I)}$  по данным литературы отличается от состава комплексов  $\text{Au(I)}$ : кроме комплекса состава  $\text{Ag(SH)}_2^-$ , молекулярный тиокомплекс  $\text{Ag(SH)}^0$  является единственной термодинамически охарактеризованной формой состояния серебра в сероводородных растворах; аналогичный по составу комплекс золота менее прочен, чем комплексы со смешанными лигандами и, как показано в предыдущем разделе, его участие в сорбционном процессе пренебрежимо мало [232, 237, 272]. В литературе нами не найдено сведений о возможности существования и константах устойчивости комплексов  $\text{Ag(SH)Cl}^-$ ,  $\text{Ag(SH)(OH)}^-$ ,  $\text{Ag(H}_2\text{O)S}^-$ ,  $\text{Ag}_2(\text{SH})(\text{H}_2\text{S})^0$ ,  $\text{Ag}_2(\text{SH})_2\text{S}^{2-}$ , аналогичные формы которых для катиона  $\text{Au(I)}$  известны [232, 237].



**Рис.2.37.** Изотермы сорбции  $^{110m}\text{Ag(I)}$  сульфидом никеля и изменение доли коллоида (D) в равновесном растворе.  $K_d(1,2)$ ,  $K_b(1,2)$  – коэффициент распределения ионных форм и брутто-коэффициент распределения микроколичеств серебра сульфидом никеля, мл/г; Отношение массы сульфида никеля к объему раствора  $[m] = 2,5 \cdot 10^{-4}$  г/мл;  $pH = 6,8-7,1$ ;  $[S]_0$  -общая концентрация сульфидной серы в равновесном растворе, моль/л; ионная сила раствора – 3 моль/л  $\text{NaCl} + \text{NaNO}_3$ ; концентрация серебра в исходном растворе  $3,0 \cdot 10^{-7}$  моль/л; Цифра при коэффициентах распределения – номер эксперимента.

Учитывая низкие концентрации ионных форм серебра в сульфидных растворах, метод распределения в сочетании с использованием радиоактивных индикаторов остается, благодаря чувствительности и возможностям регулирования селективности сорбции, единственным методом исследования состава, устойчивости тиокомплексов [276]. Это относится прежде всего к предполагаемому комплексу состава  $\text{Ag}(\text{SH})\text{Cl}$ , поскольку коэффициент распределения аналогичного комплекса золота имеет порядок  $10^5$  мл/г для сульфида никеля, и выяснение условий его существования в хлоридно-сероводородных растворах является теоретически и практически важной проблемой [277].

С целью определения состава и реакционной способности тиокомплексов, образующихся в хлоридно-сульфидных растворах с участием микроколичеств ионов серебра был выполнен комплекс сорбционных исследований, методическая особенность которого заключалась в последовательной вариации всех возможных параметров исследуемого раствора с целью наиболее полного определения их вклада в химическое состояние ионов серебра в водной фазе [276]. Было поставлено три серии экспериментов. В 1-й серии одновременно изменяли концентрацию в исходном растворе сульфидной серы в виде  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $[\text{S}]_0$ , и  $\text{NaCl}$ ,  $[\text{Cl}]$ , при поддержании pH и постоянной ионной силы раствора за счет  $\text{HNO}_3$  -  $\text{NaNO}_3$ . Во 2-й серии изменяли только концентрацию сульфидной серы  $[\text{S}]_0$  на фоне хлорида натрия. И в первой и во второй сериях равновесную концентрацию водородных ионов устанавливали при  $\text{pH}=6,7 - 7,1$ . 3-я серия экспериментов проводилась при постоянных концентрациях хлорида натрия и сульфидной серы при изменении pH равновесного раствора. Все химические операции выполняли в закрытом боксе в атмосфере аргона.

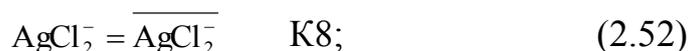
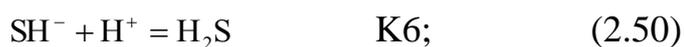


**Рис.2.38.** Изменение коэффициентов распределения  $^{110m}\text{Ag(I)}$  с  $p[\text{Cl}]$ , (A) и  $\text{pH}$  водной фазы (Б).

$[m] = 2,5 \cdot 10^{-4}$  г/мл; ионная сила по  $(\text{NaCl} + \text{NaNO}_3)$  - 0,70 моль/л; А – концентрация  $[\text{S}]_0 - 0,25$  моль/л;  $\text{pH} = 8,70$ ; Б –  $[\text{S}]_0 - 0,0047$  моль/л;  $23^\circ\text{C}$ .

Время установления сорбционного равновесия определяли по изменению удельной активности аликвот раствора в процессе сорбции сульфидом никеля, приняв за необходимое время выдержки системы при перемешивании максимальное наблюдавшееся время установления эмпирического равновесия в кинетических экспериментах – 4 час. Долю коллоидного состояния серебра определяли фильтрацией аликвот раствора через ядерный фильтр 0,1 мкм. В качестве радиоактивной метки использовали радиохимически чистый изотоп  $^{110m}\text{Ag}$  фирмы «Изотоп», который переводили в требуемую химическую форму хлоридного комплекса заменой азотной кислоты на соляную выпариванием под лампой ИК-излучения. Сорбционные, измерительные и расчетные процедуры выполняли по стандартным методикам, подробно описанным в [276]. По результатам экспериментов определяли зависимости брутто-коэффициента распределения (в присутствии коллоида  $^{110m}\text{Ag}_2\text{S}$ ) серебра сульфидом никеля,  $K_b$ , коэффициента распределения серебра в системе без коллоида  $K_d$  и доли коллоидной формы серебра в равновесном сорбате  $D$  как функцию химического состава сорбата. Результаты экспериментов приведены на рис.2.37, 2.38 в виде точек.

Из полученных зависимостей видно, что характер отклика функции  $K_d([S]_0, [Cl], pH)$  совпадает аналогичными зависимостями, наблюдавшимися в экспериментах по сорбции микроколичеств золота сульфидом никеля, рис.2.35. Это позволило выбрать инструментом анализа общего сорбционного процесса в ионной подсистеме обсуждавшуюся ранее модель (2.36) – (2.41), расширив ее предположением о возможном участии в сорбции анионных комплексов  $\text{AgCl}_2^-$  и  $\text{Ag}(\text{SH})\text{Cl}$ . Рассмотренная система реакций имела вид [276]:



где знак черты указывает на фазу сорбента. Указанная модель сорбционного процесса ведет к следующему выражению для коэффициента распределения ионно-молекулярных форм серебра на сульфиде никеля:

$$K_d = \frac{K_2 + K_1 K_3 F [\text{Cl}] [\text{S}]_0^{-1} + K_4 K_5 F [\text{S}]_0 + K_7 K_8 F_1}{1 + K_1 F [\text{Cl}] [\text{S}]_0^{-1} + K_4 F [\text{S}]_0 + K_7 F_1} \quad , \quad (2.53)$$

$$F = (1 + K_6 h), \quad F_1 = (F [\text{Cl}] [\text{S}]_0^{-1})^2.$$

Анализ экспериментальных данных в соответствии с изотермой (2.53) проводили с целью определения методами дисперсионного анализа минимума ионных форм серебра, дающих наилучшую сходимость между экспериментальными и расчетными значениями  $K_d$  в условиях вариации независимых переменных – параметров состава сорбата  $\text{pH}$ ,  $[\text{S}]_0$  и  $[\text{Cl}]$ . Применение метода наименьших квадратов позволило одновременно определять коэффициенты уравнения (2.53) и сравнивая их с известными величинами судить об адекватности модели в целом [276].

Процесс нахождения коэффициентов регрессии преобразованного к линейному виду уравнения (2.53) показал, что в 1-й серии экспериментов статистически достаточно ограничиться рассмотрением реакций (2.45)-(2.47) и (2.50), так как учет всех

прочих равновесий, включая предположения о несорбируемости отдельных комплексов серебра, приводит к статистически значимым отрицательным значениям коэффициентов при соответствующих переменных для доверительной вероятности не ниже 0,90 [276]. Была получена следующая точечная оценка коэффициентов уточненной модели:  $K_2=(3,0 \pm 1,9) \cdot 10^4$  мл/г,  $K_3=2,7 \cdot 10^5$  мл/г,  $K_1=3 \cdot 10^4$  при  $pH=7,0$  и  $K_6=5,11 \cdot 10^6$  для ионной силы 3 моль/л. Принимая во внимание полученный результат, данные 2-й серии анализировали с учетом того, что сульфидом никеля сорбируются комплексы  $Ag(SH)_2^-$ ,  $Ag(SH)Cl^-$  и, возможно, молекулярный комплекс  $Ag(SH)^0$ , вклад которого в  $K_d$  в 1-й экспериментальной серии мог быть незначительным. В результате анализа было найдено совпадение величины коэффициента  $K_2=(4,4 \pm 2,8) \cdot 10^4$  мл/г с оценкой  $K_2=3,0 \cdot 10^4$  мл/г по результатам 1-й серии [276]. Используя полученные значения констант  $K_1$  и  $K_3$  были вычислены величины констант  $K_4=1,3 \cdot 10^{-5}$  и  $K_5=5,6 \cdot 10^5$  мл/г, причем  $K_4$  близка к оценке константы реакции (2.48), вычисленной по уравнению Васильева для ионной силы 3 моль/л –  $4,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л [235].

3-я серия экспериментов была контрольной: результаты экспериментального определения коэффициента распределения как функции  $pH$  ( $K_{d_{exp}}$ ) сравнивали с аналогичной расчетной величиной, полученной по (2.53) при подстановке вычисленных констант и заданных параметров раствора ( $K_{d_{calc}}$ ). Результаты сравнения выражаются в логарифмической шкале уравнением

$$\lg K_{d_{exp}} = -(2,1 \pm 1,2) + (1,4 \pm 0,3) \lg K_{d_{calc}} \quad , \quad (2.54)$$

с коэффициентом корреляции 0,904 и среднеквадратическим отклонением 0,37 при числе степеней свободы 9 и доверительной вероятности 0,9 [276]. При этом элементы вектора отклонений

экспериментальных значений от расчетных подчиняются закону нормального распределения и статистически однородны. Это говорит о наличии соответствия между моделью (2.53) и данными независимого эксперимента при статистически значимом систематическом сдвиге. Как показано в [276], причиной этого сдвига является изменение ионной силы и активностей ионных частиц при переходе от ионной силы 3 моль/л (1-я и 2-я серии) к ионной силе 0,7 моль/л (3-я серия).

Таким образом, сорбционное поведение микроколичеств серебра в хлоридно-сульфидных растворах в присутствии истинного коллоида согласуется с представлениями об участии в процессе сорбции сульфидом никеля тиокомплексов  $\text{Ag}(\text{SH})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{SH})\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ag}(\text{SH})^0$  причем сродство к сульфиду никеля в этом ряду возрастает (мл/г):  $K_2=(4,4 \pm 2,8) \cdot 10^4 < K_3=2,7 \cdot 10^5 < K_5=5,6 \cdot 10^5$ , превышая сходные величины у комплексов золота [270]. В целом, результаты исследования статистики сорбции микроколичеств серебра в сульфидных растворах подтверждают сформулированные в предыдущих разделах положения о зависимости механизма сорбции микрокомпонента в области закона Генри от химической растворимости сорбента.

Данный вывод носит достаточно общий характер и в частности может быть применен к результатам исследования состояния микроколичеств висмута в хлоридных растворах методом распределения (см. раздел 2.1.4). Обнаруженная зависимость величины сорбционного отношения (а значит и коэффициента распределения) ионных форм висмута-207 от отношения массы сульфида меди и объема раствора непосредственно указывает на появление в механизме сорбции висмута-207 квазистационарного состояния, связанного с изменением состава комплексов висмута за

счет образования тиокомплексов (при ограниченной растворимости сульфида в хлоридных растворах). В работе [311] показано, что ионы висмута в сульфидных растворах образуют комплексы, аналогичные по составу тиокомплексам As(III) и Sb(III), роль которых в сорбционных процессах при относительно высоких концентрации висмута маскируется процессом образования коллоидной фазы сульфида висмута.

## **2.5. Выводы.**

Эффективность применения методов распределения для химической идентификации ионного состояния микроколичеств стабильных и радиоактивных элементов в природных водных растворах в определяющей степени зависит от выбора адекватных стандартных образцов сравнения состава, относительно которого выполняется идентификация, техники перехода от стандартного состояния к состоянию определяемого элемента в водной фазе. На примере химического состояния ионно-молекулярных комплексов Hg(0,I,II), Au(I,III), Ag(I), Bi(III) в растворах хлорида натрия и природной воде обоснована возможность использования в качестве стандартного образца состава - термодинамически определенного равновесного состояния комплексных ионов в модельном растворе.

Достижимый методом разбавления последовательный монотонный переход от выбранного стандартного состава ионных форм микрокомпонента в модельном растворе к составу форм микрокомпонента в исследуемой растворе позволяет получить достоверные и контролируемые данные о химическом составе исследуемых ионных комплексов в природной воде.

На примере комплексов Hg(0,I,II) в хлоридно-натриевой термальной воде можно видеть, что наиболее адекватен указанной

выше процедуре химической идентификации метод количественной тонкослойной хроматографии с изотопным индикатором, позволяющий с помощью экспериментального спектра хроматографических подвижностей ( $Rf_i$ ) отдельных  $i$ -х ионных форм в стандартном состоянии определить химический и долевого состав комплексов в термальной воде.

Применение сорбционных методов для исследования химического состояния и концентрирования микроколичеств стабильных и радиоактивных элементов из водной фазы может приводить к значительному изменению их естественного химического и фазового состава. На примере сорбционных систем с участием хлоридных комплексов ртути, золота, серебра, висмута показано, что применение сульфидных сорбентов с ограниченной растворимостью ведет к смене механизма сорбции, вызванной взаимодействием исходных хлоридных комплексов с ионными формами сульфидной серы и их превращением в сорбируемые тиокомплексы. Впервые обнаружено высокое сорбционное сродство тиокомплексов Au(I) и Ag(I) к сульфиду никеля.

Методами формально-кинетического анализа на основе теории графов и кинетики сорбции из ограниченного объема показано, что смена механизма сорбции в следствие поступления продуктов растворения сорбента в раствор сорбата-микрокомпонента может приводить к возникновению квазистационарных состояний на кинетической кривой сорбции и, как следствие, к появлению сложного профиля у изотерм статики сорбции при переменной массе сорбента. Причиной этого эффекта является замедленность превращения исходных химических форм сорбата в сорбируемые при взаимодействии с продуктами растворения сорбента. Появление точек перегиба на изотермах кинетики сорбции

микрокомпонента в методе ограниченного объема может служить формальным признаком изменения исходного химического состояния сорбата под действием сорбента.

### **3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАТИКИ СОРБЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ФОРМ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В РАВНОВЕСНЫХ И НЕРАВНОВЕСНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.**

#### ***3.1. Экспериментальная проверка модели статики сорбции микрокомпонента, существующего в растворе одновременно в ионно-молекулярном состоянии и в виде сорбционного коллоида.***

Самопроизвольный переход следовых количеств элементов из жидкой фазы на поверхность гетерогенных примесей, присутствующих в данной фазе, известный в радиохимической литературе как явление образования сорбционных, или псевдоколлоидов, играет значительную роль в радиохимических, гидрометаллургических и геохимических процессах с участием микрокомпонентов [7-9,74,278]. Псевдоколлоидное состояние определяется процессами адсорбции ионов и молекул неконтролируемыми, но всегда присутствующими в реальных растворах коллоидами кремнекислоты, гидроксидов железа, марганца и других элементов, а также поверхностью раздела микропузырьков растворенной в воде газовой фазы [7]. В связи с этим считается, что максимум проявления сорбционных свойств у носителей следовых коллоидов в фазовом пространстве параметров состава жидкой фазы ведет к появлению псевдоколлоидных свойства у микрокомпонентов [7, 9, 74, 278].

Значительное место среди методов исследования физико-химического состояния микроэлементов в растворах занимает группа методов, основанных на явлении межфазного распределения исследуемого микрокомпонента [7-9,74,139,278]. Их преимуществами являются универсальность и простота реализации, наличие потенциальной возможности детального количественного

описания характеристик состояния микрокомпонента на основе сочетания теоретической модели, термодинамических характеристик состояния микрокомпонента и получаемых экспериментальных данных. Однако окончательный выбор базисной теоретической модели, учитывающей важнейшие физико-химические факторы состояния и реакционной способности следовых количеств элементов в конденсированном состоянии еще далек от завершения и нуждается в детальной экспериментальной проверке всех априорно используемых положений или их уточнении. Выполненный в [139] теоретический анализ соотношения сорбционных и коллоидных свойств радионуклидов при образовании ими сорбционных коллоидов гидроксидной природы в рамках аквакислотной модели гидролиза микрокомпонента показывает возможность появления сложного профиля на изотерме сорбции, включающего до трех экстремальных точек на диаграмме  $\lg \varepsilon_b - \text{pH}$ . В цитируемой работе дается интерпретация природы первого максимума, вызванного сорбционной конкуренцией используемого ионита и образующегося после некоторого pH примесного гидроксидного коллоида за поглощение микрокомпонента, и причин возникновения второго максимума на изотермах, связанного с растворением примесного коллоида амфотерного типа при относительно высоких значениях pH. В качестве примера в работе [139] приведены собственные экспериментальные данные по сорбции следовых количеств Y-91 и Ce-144 сильнокислотным катионитом в водородной форме [142], показано сходство формы полученных изотерм с прогнозом модели сорбционного коллоида; однако первую и вторую константы протолиза для ионов иттрия и церия авторы находят не из модели сорбционного коллоида, а на основе представлений о

затрудненности превращений одних форм микрокомпонента в другие, связывая это с присутствием в фасовках радионуклидов больших количеств ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (до 0,26 г/л) [139]. Действительно, данные [9, рис.50] подтверждают влияние макроколичеств трехвалентного железа на сорбционные свойства следовых количеств иттрия, но диапазон рН, в котором проявляется это влияние не согласуется с интерпретацией [139]. Цитируемые работы показывают, что соответствие формы получаемых из эксперимента изотерм модельным представлением является необходимым, но не всегда достаточным основанием для их отождествления.

Поскольку некоторые авторы [9,74] оспаривают возможность установления термодинамического равновесия и использования закона действующих масс в системах со следовыми коллоидами [7,8], необходимые аргументы в пользу обоснованности термодинамического подхода к описанию сорбционных процессов с участием следовых коллоидов может дать прямая экспериментальная проверка обсуждаемых моделей в условиях контроля за формами состояния микрокомпонента и химическими равновесиями во всех составляющих выбранной гетерогенной сорбционной системы.

Ниже рассмотрен простейший случай возможной реализации обсуждаемой модели сорбционного поведения микрокомпонента на примере гетерогенной системы, содержащей гидратированный катион, специально введенный катионит и “неконтролируемый” примесный коллоид, обладающий катионообменными свойствами. В данной системе микрокомпонент может находиться в растворе в двух формах, - простого акваиона, и сорбционного коллоида. Примем для определенности, что микрокомпонент представлен ионами  $\text{Sr}^{2+}$ , а сорбционный коллоид образован в результате

ионообменного взаимодействия  $\text{Sr}^{2+}$  с “неконтролируемой примесью”, которую в исследуемом растворе моделирует катионит в водородной форме, - гидроксид марганца  $\text{Mn(II,IV)}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Положим на основе известных сведений о ионообменном поведении гидроксида марганца [8], что реакция образования сорбционного коллоида описывается уравнением гетерогенной ионообменной реакции вида:



где знак черты указывает на принадлежность к фазе гидроксида марганца, и реакция (3.1) протекает в области выполнения закона Генри.

В соответствии с определением [8], выражение для изотермы брутто – сорбционного отношения  $\varepsilon_b$  микрокомпонента, распределяющегося между сильнокислотным катионитом в солевой форме,  $\overline{\text{R}^+}$ , по реакции



и “неконтролируемой” коллоидной фазой с образованием сорбционного коллоида по реакции (3.1) с одной стороны, и фазой раствора с другой запишем в следующем виде:

$$\varepsilon_b = \frac{\overline{M_{\text{Sr}^{2+}}}}{M_{\text{Sr}^{2+}} + (M_{\text{Sr}^{2+}})_c} = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon_c} \quad . \quad (3.3)$$

Здесь символ  $\overline{\text{R}^+}$  - обозначает однозарядный катион (например,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) в обменной позиции ионита,  $M$  определяет массу микрокомпонента в соответствующей фазе, а круглые скобки с индексом “с” в знаменателе уравнения (3.3) указывают на равновесное массовое содержание соответствующей микрокомпонента в фазе сорбционного коллоида по реакции (3.1). Переменные  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_c$ , первая из которых относится к гетерогенной

ионообменной системе без “неконтролируемого” коллоида, определяются следующим образом [8, 279]:

$$\varepsilon = \frac{\overline{M_{Sr^{2+}}}}{M_{Sr^{2+}}}, \quad \varepsilon_c = \frac{(\overline{M_{Sr^{2+}}})_c}{M_{Sr^{2+}}}, \quad (3.4)$$

и характеризуют индивидуальные сорбционные отношения для ионов стронция по отношению к катиониту в солевой форме и “неконтролируемой примеси” гидроксида марганца. Используя закон действующих масс в концентрационном приближении, перепишем уравнения (3.3, 3.4) в вид

$$\varepsilon = \frac{\overline{M_{Sr^{2+}}}}{M_{Sr^{2+}}} = \frac{[m]K_2\overline{[R]}^2}{[R]^2} = [m]K_d, \quad \varepsilon_c = \frac{(\overline{M_{Sr^{2+}}})_c}{M_{Sr^{2+}}} = \frac{[m]_c K_1 [H]^2}{[H]^2} = [m]_c K_d^c, \quad (3.5)$$

$$K_d = \frac{K_2\overline{[R]}^2}{[R]^2}, \quad K_d^c = \frac{[H]^2}{[H]^2},$$

$$\varepsilon_b = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon_c} = \frac{[m]K_2\overline{[R]}^2}{[R]^2(1 + \frac{[m]_c K_1 [H]^2}{[H]^2})} = \frac{[m]K_2\Gamma^2}{[R]^2(1 + \frac{[m]_c K_1 \Gamma_c^2}{[H]^2})}. \quad (3.6)$$

Символы в квадратных скобках – концентрации катиона  $R^+$  и ионов водорода в фазах,  $[m]$  – отношение массы ионита (или гидроксида марганца) к объему жидкой фазы,  $K_{1,2}$  – концентрационные константы гетерогенных ионообменных реакций (1, 2),  $\Gamma$  – величина текущей емкости ионита, которая может быть приравнена в данном случае к полной статической обменной емкости в связи с пренебрежимо малой степенью заполнения обменных позиций ионита микрокомпонентом; индекс “с” относится к коллоиду гидроксида марганца (слабокислотный катионит [8]).

Из (3.6) следует искомое уравнение для брутто-коэффициента распределения  $K_b$  микроколичеств стронция в системе “катионит в солевой форме – ионный раствор – сорбционный коллоид”:

$$K_b = \frac{\varepsilon}{(1 + \varepsilon_c)[m]} = \frac{K_1 \Gamma^2}{[R]^2 \left(1 + \frac{[m]_c K_2 \Gamma_c^2}{[H]^2}\right)} = \frac{K_d}{(1 + [m]_c K_d^c)}, \quad (3.7)$$

которое определяет связь между независимыми переменными - концентрациями катионов солевого фона  $[R]$ , гидроксидного коллоида  $[m]_c$ , водородных ионов  $[H]$  в жидкой фазе и зависимой переменной  $K_b$ . Последняя величина является эмпирической сорбционной характеристикой системы, определяемой из величины брутто-сорбции  $\bar{S}$  микрокомпонента ионитом по формуле [8]:

$$K_b = \frac{\bar{S}}{(1 - \bar{S})[m]} \equiv \frac{\varepsilon_b}{[m]}. \quad (3.8)$$

Она связана с коэффициентами распределения микрокомпонента в подсистемах “раствор – ионит”,  $K_d$ , “раствор – коллоид”,  $K_d^c$ , и вычисляется по результатам определения исходной и равновесной концентраций (например, путем измерения удельных активностей) стронция в фазе раствора с ионитом без отделения гидроксидного коллоида.

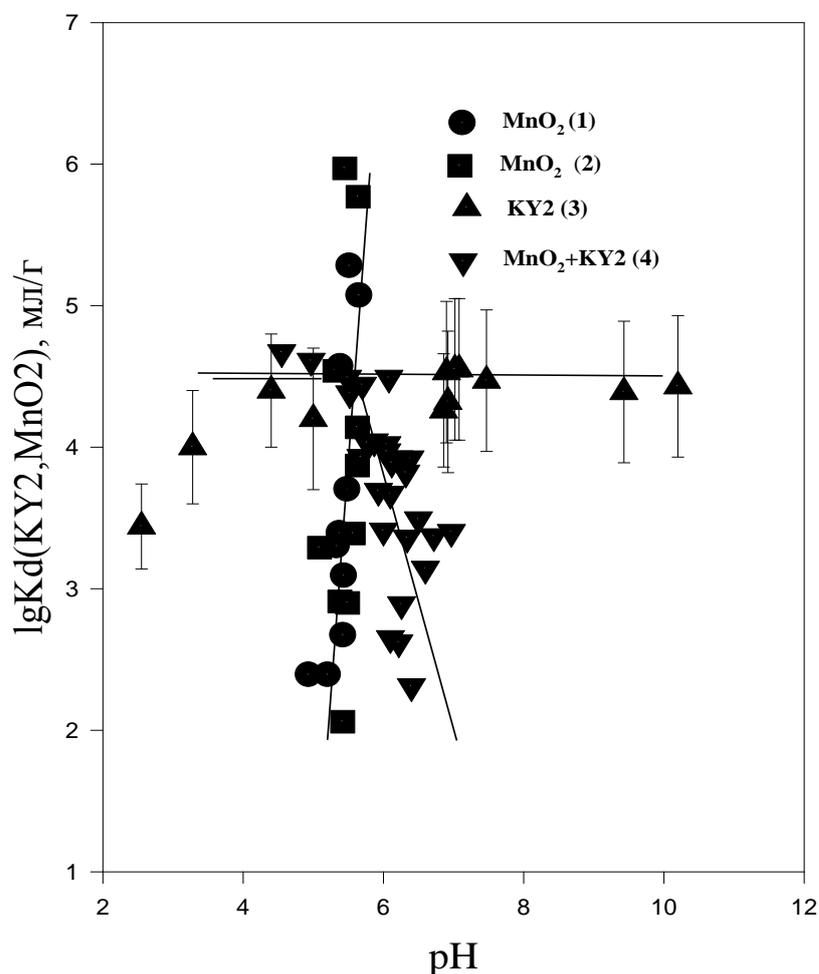
Изотерма (3.7) описывает основные процессы гетерогенного взаимодействия микрокомпонента в ионной и коллоидной подсистемах на основе представлений об установлении в них термодинамического равновесия, применимости закона действующих масс к системам со следовыми коллоидами, а также аддитивности термодинамических свойств отдельных подсистем и подобия физико-химического поведения макро- и микроколичеств вещества [7-9, 74, 139, 278].

Вместе с тем, данная модель предполагает, что отсутствуют побочные процессы растворения неорганического и органического ионитов, изменяющих состояние сорбата; распределение частиц примесного коллоида по размерам не зависит от состава раствора,

количества вносимого катионита, а аналитическая концентрация образующего коллоид гидроксида примесного элемента - марганца, не изменяется в процессе поглощения ионитом контролируемого микрокомпонента. Эти допущения не являются слишком "жесткими" и дают возможность в первом приближении считать параметры  $[m]_c$  и  $\Gamma_c$  в (3.7) не зависящими от массы ионита и концентрации микрокомпонента.

С другой стороны из (3.7) следует, что сорбционному поведению микрокомпонента в обсуждаемой модельной системе может быть дана априорная количественная оценка, если из независимых данных известны функции для коэффициентов распределения микрокомпонента в изолированных подсистемах "раствор – ионит" и "раствор – коллоид", а также концентрация коллоида в исходном растворе  $[m]_c$ . С целью количественного сопоставления априорной оценки сорбционного поведения выбранного микрокомпонента и результатов исследования "in situ", нами была проведена экспериментальная проверка обсуждавшейся выше аргументации возможности и достаточности описания сорбционных процессов с участием следовых коллоидов в рамках термодинамического подхода [280].

Все реактивы, использованные при проведении исследования имели квалификацию "х.ч.". В качестве радиоактивной метки использовали равновесную генетическую пару радиохимически чистых радионуклидов  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$  без носителя. Изотермы сорбции получали методом ограниченного объема, используя в качестве сорбентов катионит КУ2(Na-форма), коллоидный гидроксид марганца  $\text{Mn(II,IV)O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , синтезированный в исследуемом растворе путем восстановления манганата (VII) калия с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствором пероксида водорода или



**Рис.3.1** Зависимость коэффициента распределения по (8) от pH при сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на катионите KY2, соосаждении с  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , и при конкурентной сорбции.

1,2 – независимые эксперименты по соосаждению  $^{90}\text{Sr}$  с гидроксидом марганца; 3 - сорбция  $^{90}\text{Sr}$  KY2; 4 – результаты эксперимента по конкурентной сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на KY2 в присутствии «неконтролируемого» коллоида  $^{90}\text{Sr} + \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

$C(\text{MnO}_2) = 5,7 \cdot 10^{-5}$  г/л;  $C(\text{KY2}) = 0,21$  г/л,  $T = 298$  К.

комбинацию катионита и гидроксида. Ионная сила растворов поддерживалась постоянной за счет использования фонового электролита NaCl с концентрацией 1 г/л. Измерения удельной активности аликвот растворов  $^{90}\text{Sr}$  объемом 0,3 мкл проводили на установке УМФ1500м с торцевым  $\square$ -счетчиком после 10-суточной выдержки всех препаратов до установления радиоактивного равновесия в генетической цепочке  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ . По результатам измерения удельной активности исходных и равновесных растворов после сорбции вычисляли долю сорбированного стронция, брутто - коэффициент распределения  $K_b$  по (8) и анализировали зависимость  $K_b$  от pH.

Исследование ионообменной сорбции следовых количеств стронция катионитом КУ2(Na-форма) и гидроксидом марганца позволило определить следующие параметры сорбции в этих системах. Коэффициент распределения для КУ2 на фоне ионной силы 0,0085 моль/л хлорида натрия,  $K_d$ , мл/г сохраняется постоянным в диапазоне  $4 < \text{pH} < 11$ , то есть в области постоянной ионной силы раствора (см. рис.3.1). Среднее значение логарифма экспериментально наблюдаемого коэффициента распределения по (3.8) найдено равным

$$\lg K_d = 4,22 \pm 0,15 \quad (3.9)$$

и согласуется с литературными данными для этой системы [281].

Гидроксид марганца  $\text{Mn(II,IV)O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , образующийся при восстановлении манганата(VII) калия раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ , имеет до трех типов функциональных Н-групп и в области  $4 < \text{pH} < 8$  является слабокислотным катионитом с величиной константы диссоциации по второй ступени  $\text{p}K_2 = 5,5$  [279]. Полученная нами для ионной силы 0,0085 моль/л изотерма сорбции Sr-90 находится в согласии с

этими данными, уравнением ионного обмена (3.1) и в указанном диапазоне рН описывается изотермой вида

$$\lg \varepsilon_c = \lg\{K_d^c [m]_c\} = \lg\{[m]_c K_1 \Gamma_c^2\} + 2\text{pH} = b + \lg[m]_c + \theta \text{pH}, \quad (3.10)$$

где

$$b = \lg\{K_1 \Gamma_c^2\}, \quad \theta = 2 \quad (3.11)$$

в соответствии с (3.7). Найденная методом регрессионного анализа оценка коэффициентов (3.11) дает

$$\tilde{b} = -7,11 \pm 0,22, \quad \theta = 2,35 \pm 0,56 \quad (3.12)$$

для доверительной вероятности 95%.

Зависимость брутто-коэффициента распределения  $K_b$  микроколичеств стронция от рН в системе КУ2 в солевой форме - раствор с ионной силой 0,0085 моль/л - сорбционный коллоид стронция на гидроксиде марганца, вычисленная с помощью (3.8), может быть выражена следующим соотношением (3.7):

$$\lg K_b = \lg\left\{\frac{K_d}{(1+[m]_c K_d^c)}\right\} = \lg\left(\frac{K_2 \Gamma^2}{[R]^2}\right) - \lg(1 + [m]_c K_1 \Gamma_c^2 10^{2\text{pH}}) = c - \lg(1 + d 10^{2\text{pH}}), \quad (3.13)$$

в которой

$$c = \lg\left(\frac{K_2 \Gamma^2}{[R]^2}\right), \quad d = [m]_c K_1 \Gamma_c^2. \quad (3.14)$$

Экспериментальная изотерма сорбции стронция КУ2 в присутствии его сорбционного коллоида, возникающего за счет конкурентного распределения Sr-90 между органическим катионитом и гидроксидом марганца с начальной концентрацией  $[m]_c^0 = 8,7 \cdot 10^{-5}$  г/мл, описывается зависимостью (3.13) при следующих значениях коэффициентов (3.14):

$$\tilde{c} = 4,53 \pm 0,22, \quad \tilde{d} = (1,97 \pm 1,32) 10^{-14} \quad \lg \tilde{d} = -13,705. \quad (3.15)$$

Поскольку величина  $\tilde{c}$  в (3.14, 3.15) совпадает с логарифмом коэффициента распределения стронция на КУ2 по (3.9), а  $\lg \tilde{d} = \lg [m]_c + \tilde{b}$ , это позволяет сравнить найденную из этого соотношения величину  $\lg [m]_c$  с логарифмом начальной концентрации гидроксида марганца  $\lg [m]_c^0 = -4,06$ . Результат сравнения дает

$$\lg [m]_c = (-6,6 \pm 0,22) < \lg [m]_c^0. \quad (3.16)$$

Отсюда следует, что параллельно с процессом ионообменной сорбции микроколичеств стронция катионитом КУ2 происходит растворение гидроксидного коллоида за счет сорбции продуктов этого растворения катионитом [282], что ведет к понижению концентрации коллоида в среднем на 2,5 порядка величины.

Таким образом, результаты экспериментальной проверки конкретной реализации модели сорбции микрокомпонента в контролируемых условиях образования им псевдоколлоидного состояния показывают качественное согласие наблюдаемого сорбционного поведения модельным с представлениями о термодинамически обусловленном перераспределении массы микрокомпонента между фазами раствора, ионита и примесного коллоида. Для достижения количественного соответствия между моделью и экспериментом необходимо учитывать взаимодействие в подсистеме катионит - примесный коллоид, связанное с возможным химическим растворением коллоида. Характерные признаки и механизмы сорбции микрокомпонента в случаях, когда растворение примесного коллоида сопровождается изменением химического состояния ионных форм сорбата были рассмотрены нами ранее. Без такого учета количественное прогнозирование реакционной способности следовых сорбционных коллоидов может вести к

искаженным, а в случае полного исчезновения коллоида за счет сорбции ионных продуктов его растворения катионитом, и к неверным выводам относительно физико-химического состава форм микрокомпонента в исходном исследуемом растворе. Различие кислотно-основных свойств одной и той же химической формы гидроксида марганца, применяемой в виде готового [283, 279] и свежееосажденного осадка (см. рис.3.1) говорит о значительной роли процессов соосаждения при коллоидно-химических превращениях в сорбционных системах со следовыми количествами элементов.

### ***3.2. Анализ статике сорбции ионных форм микрокомпонента катионитом в присутствии собственной коллоидной фазы; учет влияния физико-химического старения коллоида.***

Из приведенного в первой главе литературного обзора следует, что описание сорбционного поведения микрокомпонента – гидролизующегося многозарядного катиона по отношению к катиониту в солевой, или водородной форме приводит в целом к качественному согласию модельных представлений и экспериментальных фактов [8]. Однако лежащие в основе этих моделей представления о неорганическом сорбенте, имитирующем истинный, или сорбционный коллоид, как о полном физико-химическом аналоге органических ионитов с их предельно низкой растворимостью в минеральных кислотах и щелочах, сравнительно невысокой набухаемостью, отсутствием строго определенного фазового и стехиометрического состава, все это не позволяет объяснить ряд известных особенностей сорбционного поведения микрокомпонентов. Специфические механизмы реакций сорбции

индивидуальных химических форм микрокомпонентов неорганическими фазами обсуждались нами ранее. Можно привести многочисленные примеры сорбции микроколичеств радиоактивных и стабильных изотопов [7,9], обнаруживающие такие особенности, как узкие максимумы, седлообразные точки, разрывы на изотермах «S-pH», «S-lg[m]». В связи с этим, в [284] сделана попытка более детального анализа модели ионообменной сорбции гидролизующегося катиона  $M^{z+}$  - микрокомпонента (МК), - катионитом в водородной форме, с учетом возможности достижения в исходном растворе пересыщения относительно образования следового истинного коллоида данным микрокомпонентом в форме фазы труднорастворимого гидроксида стехиометрического состава  $M(OH)_z \cdot nH_2O$ . Показано, что изотерма сорбции в координатах  $\lg \bar{\varepsilon} - pH$ , где

$$\bar{\varepsilon} = \frac{M_s}{M^{tot} - M_s}, \quad M^{tot} = M_l^{tot} + M_s = M_l + M_s + M_c, \quad (3.17)$$

$M^{tot}$  - исходная масса МК в растворе,  $M_l^{tot} = M_l + M_c$ ,  $M_l, M_s, M_c$  - количества соответственно истинно растворенной, сорбированной и коллоидной форм МК, подчиняется известному уравнению [8]

$$\bar{\varepsilon} = \frac{[m] \sum_i^z \tilde{k}_i b_i}{\sum_i^N b_i h^{(z-i)}} \quad (3.18)$$

до границы коллоидообразования по концентрации водородных ионов, и уравнению [284]

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\bar{\eta} \Pi P K_w^{-z}}{C^{tot} - \bar{\eta} \Pi P K_w^{-z}} = const, \quad \bar{\eta} = [m] \sum_i^z \tilde{k}_i b_i, \quad C^{tot} = M^{tot} / V, \quad (3.19)$$

в области pH существования равновесного с ионитом следового истинного коллоида. Здесь  $\tilde{k}_i = k_i [\bar{H}]^{(z-i)}$ ,  $k_i$  - константа Генри

сорбции катионитом  $i$ -й формы гидроксокомплекса состава  $M(OH)_i^{(z-i)}$ ,  $[\bar{H}]$ - емкость катионита по водородным ионам;  $[m]$ - отношение массы ионита ( $m$ ) и объема раствора ( $V$ );  $b_i$  - константа протолиза МК по  $i$ -й ступени, ПР - произведение растворимости гидроксидного коллоида состава  $M(OH)_z nH_2O$ ,  $K_w$ - ионное произведение воды. Отношение величин сорбции МК до  $S_-$  и после  $S_+$  рН<sub>с</sub> коллоидообразования определяется выражением

$$\delta = \frac{S_+}{S_-} = \frac{ПР K_w^{-z}}{h^{-z} [M^{z+}]} = \frac{[M^{z+}]_c}{[M^{z+}]}, \quad (3.20)$$

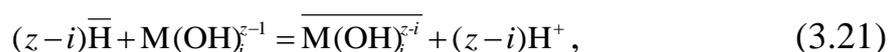
в котором индекс “ $c$ ” относится к концентрации МК в насыщенном растворе [284]. Из сопоставления концентраций  $[M^{z+}]_c$  и  $[M^{z+}]$  сделаны выводы о том, что величина скачка  $\delta$  не зависит от природы катионита и всегда меньше единицы.

Первый вывод согласуется с основными представлениями о термодинамике равновесных фазового перехода и не вызывает сомнений. Утверждение же о существовании скачка сорбции в любых системах с следовым коллоидом хотя и отвечает экспериментальной практике, но не является столь очевидным и требует более детального анализа [7,9,74].

Подобный анализ был выполнен в работах [286, 287], целью которых являлось численное и экспериментальное моделирование в рамках аквакислотной модели [8,284] изотерм ионного обмена микрокомпонента в области образования, физико-химического старения и разрушения следовых истинных коллоидов, а также в выявлении возможной взаимосвязи между появлением острых максимумов на наблюдаемых изотермах сорбции и физико-химическим старением коллоидных форм сорбируемых микрокомпонентов. Таким образом, был сделан вывод о том, что

наблюдаемые в сорбционной практике изотермы с экстремумами, узкими максимумами и точками разрыва не могут быть истолкованы в рамках представлений о термодинамически равновесном состоянии сорбата и сорбента в закрытой системе.

Исследование ионообменных процессов с участием МК проводили в рамках модели следового гидроксидного коллоида (3.17) - (3.19) на основе следующих реакций ионного обмена [284]



характеризующихся параметрами  $k_i$ ,  $\tilde{k}_i = k_i[\bar{H}]^{(z-i)}$ ,  $b_i$ , причем

$$k_i = \frac{\overline{[M(OH)_i^{\bar{z}-i}] \gamma_i^{z-i}}}{[H]^{z-i} [M(OH)_i^{\bar{z}-i}]}, \quad (3.22)$$

знак черты указывает на фазу ионита. Исследование вели в области выполнения закона Генри, принимая, что емкость ионита и используемые в модели параметры сохраняют постоянство во всем рассматриваемом диапазоне рН за счет поддержания постоянного значения ионной силы. Для численного моделирования изотерм сорбции применяли программу Mathcad, приняв для наглядности, что заряд акваиона МК  $z = +2$ ,  $i = 0 - 4$ , т.е.  $N = 4$  и общее число его ионных форм равно пяти, рис.3.2. Обработку изотерм сорбции по данным [7-9, 74] вели методом регрессионного анализа с помощью программы TableCurve2D. Значения термодинамических параметров гетерогенных равновесий брали из [237].

Согласно условию образования следового гидроксидного коллоида по модели (3.17) - (3.22), в некоторой области  $\Delta pH_c$  начинает выполняться условие  $[M^{z+}]_c < [M^{z+}]$ , означающее достижение пересыщения относительно стехиометрического гидроксида, рис.3.3. Вне этой области из уравнения материального баланса следует, что

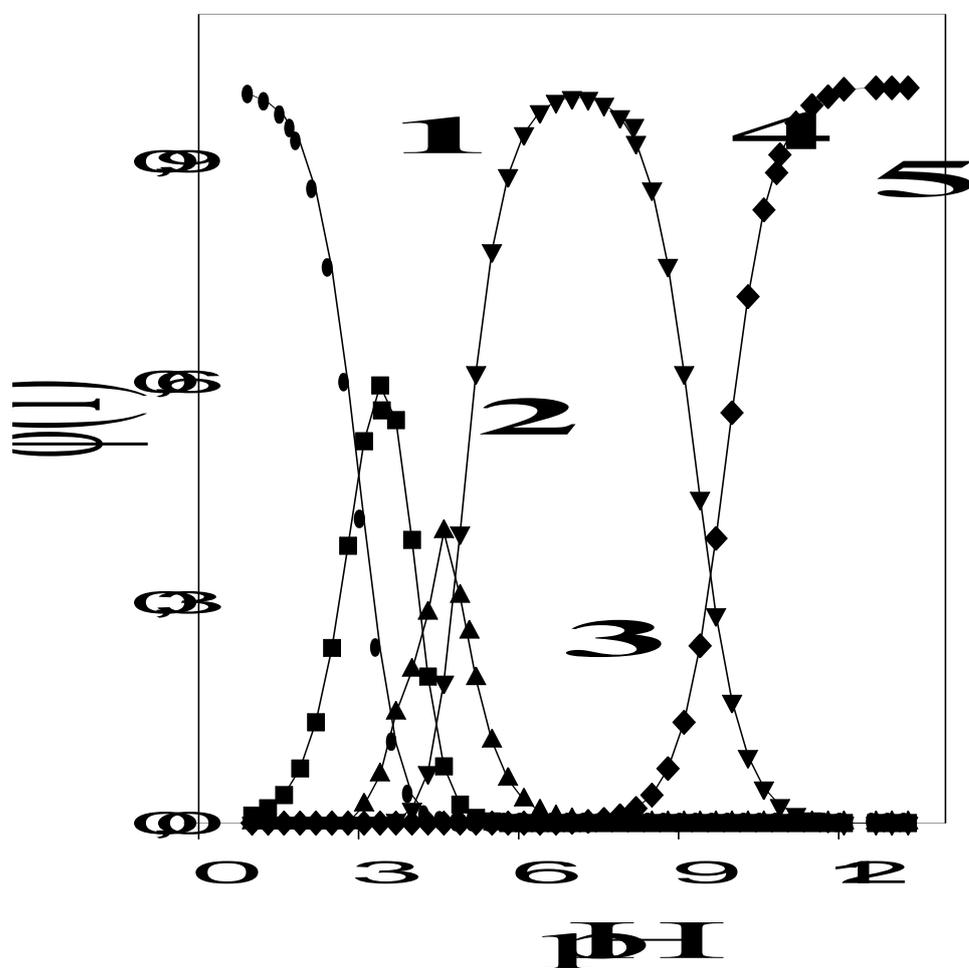
$$[M^{z+}] = \frac{C^{tot}}{\left( \sum_0^N b_i h^{-i} + [m] \sum_0^z \tilde{k}_i b_i h^{-z} \right)}, \quad (3.23)$$

тогда как внутри нее

$$[M^{z+}]_c = \text{ПР} K_w^{-z} h^z < [M^{z+}], \quad (3.24)$$

и это соотношение определяет равновесную концентрацию всех ионных форм МК в сорбционной системе с коллоидом. Брутто-изотерма сорбции  $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}([m], \text{pH})$ , описывающая процесс распределения, является сочетанием уравнений (3.18) и (3.19), переходящих друг в друга на границах устойчивости коллоида. Условие перехода от одного уравнения к другому определяется равенством  $[M^{z+}]_c = [M^{z+}]$ . Из уравнения (3.20) следует, что если в точке достижения пересыщения образуется равновесная фаза гидроксидного коллоида, переход от (3.18) к (3.19) при низких  $\text{pH}_c$  и обратный переход от (3.19) к (3.18) при высоких  $\text{pH}_c$  для амфотерного микрокомпонента должен происходить плавно, рис.3.4, кривая 1. Однако, если образование оксигидратной фазы следового коллоида сопровождается последующими физико-химическими процессами старения, т.е. изменения дисперсности, фазового состава, заряда и удельной поверхности коллоида, то результатом этого будет уменьшение произведения растворимости ПР следового коллоида до некоторой величины  $\text{ПР}^{age}(\tau)$  [7-9] и понижение величины  $[M^{z+}]_c$  до стационарного, или равновесного значения  $[M^{z+}]_c^{age} < [M^{z+}]_c$ .

В том случае, если модель допускает образование неравновесной фазы гидроксидного коллоида, стоящая в (3.20) величина ПР не является произведением термодинамических активностей ионов над равновесной твердой фазой, а характеризует растворимость метастабильной коллоидной фазы оксигидрата. Так как выделение



**Рис.3.2.** Модельное соотношение долей  $\phi(i)$  форм микрокомпонента МК в зависимости от pH равновесного раствора.

Значения (i): 1 -  $M^{2+}$ ; 2 -  $M(OH)^+$ ; 3 -  $M(OH)_2^0$ ; 4 -  $M(OH)_3^-$ ; 5 -  $M(OH)_4^{2-}$

указанной неравновесной фазы следового коллоида происходит при  $pH_c$ , то по истечении времени старения этому значению кислотности будет отвечать меньшая концентрация акваиона,  $[M^{z+}]_c^{age}$  и уравнение (3.24) изменит вид

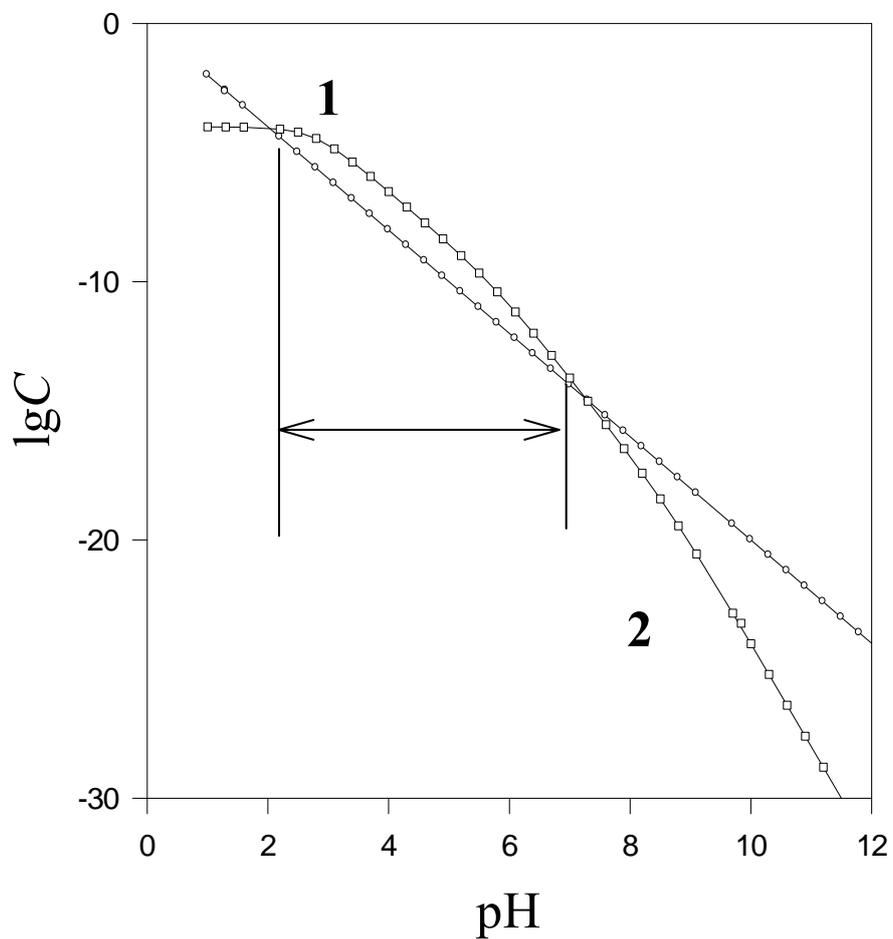
$$[M^{z+}]_c^{age} = PR^{age}(\tau)K_w^{-z}h^z < [M^{z+}]_c < [M^{z+}]. \quad (3.25)$$

В случае, если время проведения сорбционного эксперимента (установления эмпирического равновесия) сопоставимо со временем старения следового коллоида  $\tau$ , на изотерме брутто-сорбции  $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}(\tilde{m}, pH)$  возникнет два острых максимума, высота которых отвечает соотношению

$$\delta = \frac{PR^{age}(\tau)K_w^{-z}}{h^{-z}[M^{z+}]} = \frac{[M^{z+}]_c^{age}(\tau)}{[M^{z+}]}. \quad (3.26)$$

Скачок, определяющий в этом случае падение величины сорбции, появится в области начала выделения коллоидной фазы, а обратный эффект возникнет при больших  $pH$ , отвечающих растворению следового коллоида за счет появления устойчивых анионных гидроксокомплексов (см. рис.3.4, кривая 2).

Согласно данным численного анализа модели (3.17) - (3.26), при наличии процесса старения следового коллоида изменение отношения массы ионита к объему раствора также ведет к возникновению особенности на изотермах в координатах  $\lg(\bar{\varepsilon})_{pH} - \lg[m]$ , вызванных скачком сорбции за счет растворения коллоида и увеличения брутто-коэффициента распределения при конечной величине  $[m]_f$ , рис.3.4, 3.5. При  $[m] > [m]_f$  особенности на изотермах  $\lg(\bar{\varepsilon})_{pH} - pH$  исчезают, поскольку растворы в стационарных или равновесных условиях уже не содержат следового гидроксидного коллоида, рис.3.4, кривая 3.

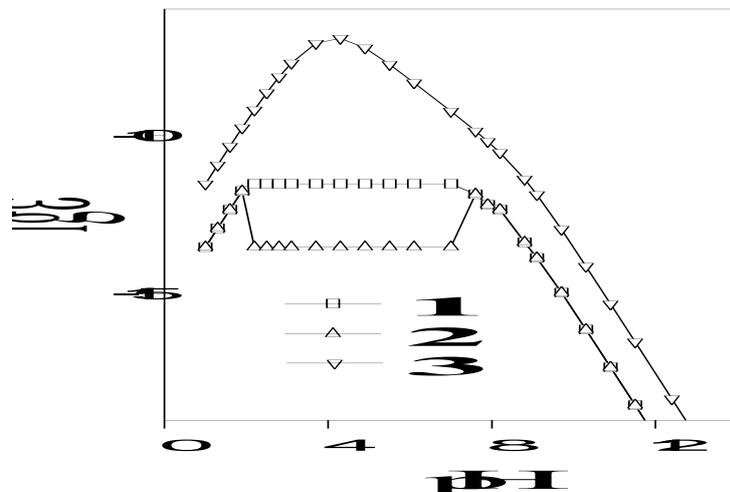


**Рис.3.3.** Зависимость равновесных концентраций акваиона МК,  $C$  от pH в пересыщенном (1) и гомогенном (2) растворах.

$$1 - [M^{z+}]_c; \quad 2 - [M^{z+}]$$

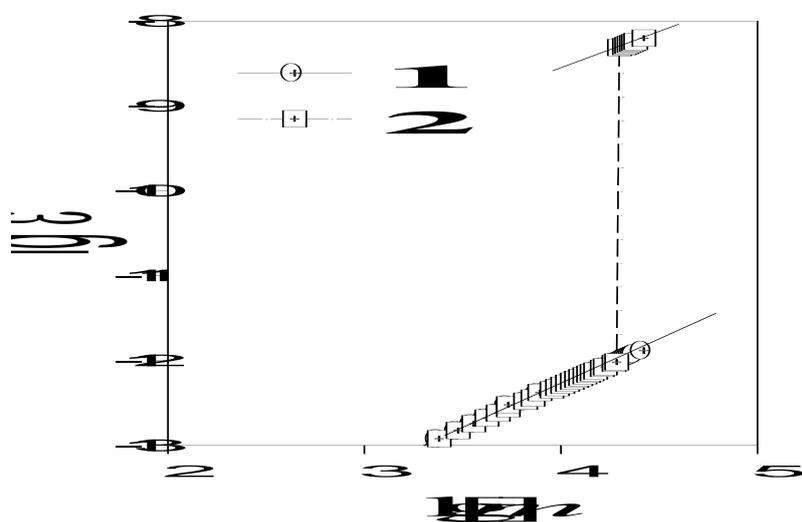
Стрелками показана область образования гидроксида  $M(OH)_z \cdot nH_2O$ .

В качестве примера сорбционного поведения, обнаруживающего перечисленные выше признаки физико-химического старения гидроксидного коллоида можно привести данные по сорбции микроколичеств  $\text{Pu(IV)}$  стеклом [74, стр.105]. Согласно результатам цитируемой работы, полученным по методике Старика, коэффициент адсорбции  $\text{Pu(IV)}$  (величина, пропорциональная доле сорбированного поверхностью стекла плутония [7]) из выдержанных в течение суток растворов обнаруживает характерный узкий максимум с горизонтальной правой частью, положение которого на шкале  $\text{pH}$  определяется физико-химическими свойствами микроэлемента, рис.3.6, кривая 1. При выполнении сорбционных экспериментов в той же системе, но из свежеприготовленных растворов (методика Давыдова), изотерма сорбции представляет куполообразную кривую, имеющую два слабо выраженных максимума. Один из них совпадает по своему положению с максимумом в опытах по методике Старика, а другой отделен горизонтальным участком и расположен в области  $\text{pH}=7,5$ , рис.3.6, кривая 2. Общий характер этой зависимости идентичен виду изотермы сорбции гидроксидного коллоида в условиях его старения, рис.3.4, кривая 2. Учитывая, подобие зависимости коэффициента адсорбции и мольной доли  $\text{Pu(IV)}$ , осаждающегося при центрифугировании от  $\text{pH}$ , автор [74] делает вывод об адсорбционной природе коллоидного состояния плутония. Этот вывод, однако, не противоречит обсуждавшейся выше модели образования истинного следового коллоида и точке зрения Старика на состояние плутония в форме истинного гидроксидного коллоида при  $\text{pH}=3-4$  [7], если допустить, что адсорбционный коллоид



**Рис.3.4.** Изотерма брутто-сорбции положительных и нейтральной форм МК из данных рис.3.2 в условиях старения следового коллоида ( $\varepsilon$ - отн. единицы) [286].

- 1 -  $PR = PR^{age}(\tau)$  в уравнении (8),  $[m] = 600$ ; 2 -  $PR < PR^{age}(\tau)$ ,  $[m] = 600$ ; 3 -  $PR < PR^{age}(\tau)$ ,  $[m] = 6 \cdot 10^4$

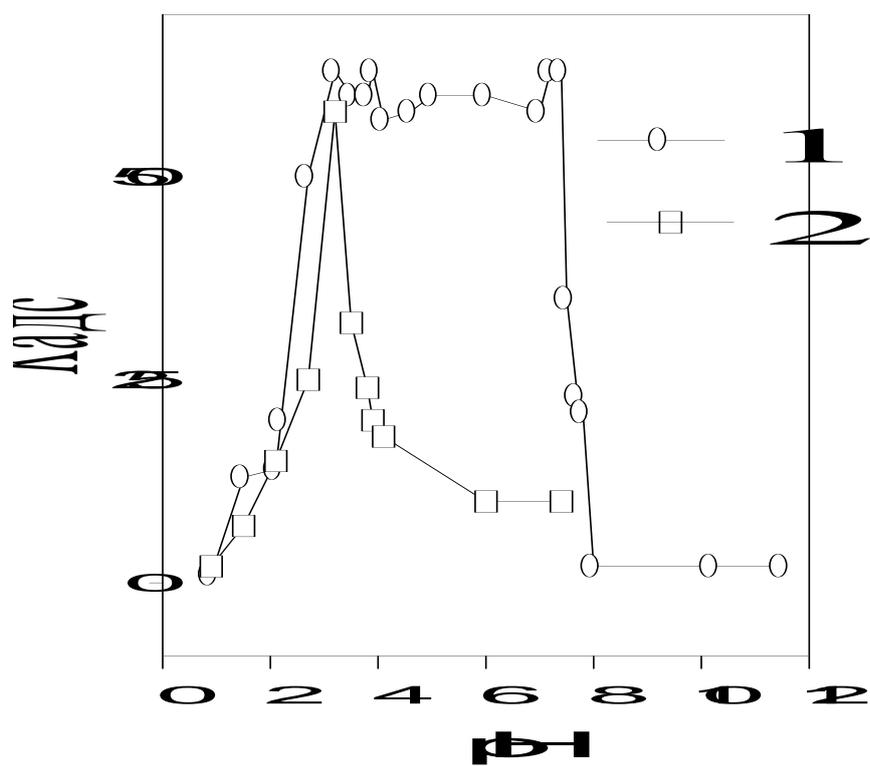


**Рис.3.5.** Влияние массы ионита и объема раствора  $[m]$  на характер изотерм сорбции МК в присутствии следового коллоида ( $\varepsilon$ - отн. единицы) [286].

pH: 1- 1; 2 - 3

возникает по механизму гетеронуклеации формирующихся следовых количеств гидроксида плутония на поверхности более крупных частиц посторонней коллоидной фазы [9, стр.68]. Образующаяся в этом случае дисперсная фаза будет иметь свойства как истинного следового коллоида, так и адсорбционного коллоида. Механизм гетеронуклеации дает выигрыш в изменении энергии Гиббса формирующейся гидроксидной фазы на поверхности примесной частицы - "носителя" и ведет к дополнительному увеличению радиуса кривизны островков гидроксидной фазы в сравнении с объемным коллоидом той же массы. Если старение такого сорбционного коллоида рассматривать как процесс латерального роста, сопровождающийся уменьшением кривизны поверхности частиц растущей фазы гидроксида плутония на поверхности "носителя" и падением их растворимости, становится понятным уменьшение обратимости адсорбции микроколичеств плутония стеклом в условиях  $pH_c$  начала образования гидроксида [5, стр.105], вызванное понижением его растворимости со временем выдержки системы [3, 5] и появление острых максимумов на границах области  $\Delta pH_c$  существования псевдоколлоида. Данное объяснение позволяет, на наш взгляд, снять возражения термодинамического характера в отношении как возможности образования труднорастворимого соединения в форме следового коллоида стехиометрического состава, так и описания сорбционных явлений на основе произведения растворимости, ПР (или некоторой эффективной величины, характеризующей растворимость фазы на данной стадии старения ПР<sup>age</sup>( $\tau$ )) [7-9,74].

Сделанные выводы подтверждаются, в частности, результатами количественного анализа изотерм сорбции и ультрафильтрации микроколичеств Fe(III) с концентрацией  $\sim 10^{-7}$  моль/л по

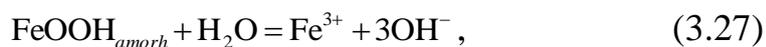


**Рис.3.6.** Зависимость коэффициента адсорбции Pu(IV) стеклом по данным [74].

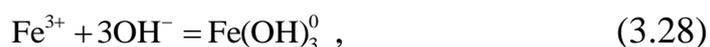
Время старения исходного раствора:  
1 - 5 час; 2 - 24 час.

независимым данным [9] и [74]. Согласно этим работам изотермы сорбции микроколичеств железа стеклом имеют однотипный вид куполообразных кривых с двумя максимумами при  $pH = 5$  и  $\sim 10$ . Максимумы разделены в промежутке пологой частью, рис.3.7. Если исходить из модели образования гидроксидной фазы на поверхности коллоидных примесей, вне пределов, ограниченных максимумами, сорбционный процесс определяется распределением ионных форм железа между поверхностью стекла и водной фазой по ионообменному механизму. Поэтому независимо от методики проведения эксперимента в этой области  $pH$  характеристики состояния сорбата должны быть подобными. Внутри области  $pH=5-10$  по данным [74, стр.186] в растворе преобладают формы железа, необратимо адсорбированные коллоидными примесями (псевдоколлоиды).

Основанием для объяснения данных [9,74] по сорбции микроколичеств железа на основе модели гетеронуклеации является расчет концентрации молекулярного комплекса  $[Fe(OH)_3]_{aq}^0$  в растворе, насыщенном относительно аморфного гидроксида железа состава  $FeOOH_{amorph}$ . По [237] константа гетерогенной реакции



$K_s$ , для нулевой ионной силы равна  $pK_s = 39,5$ . Константа гидролиза по третьей ступени

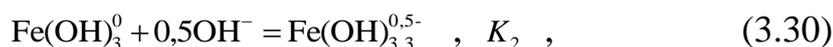
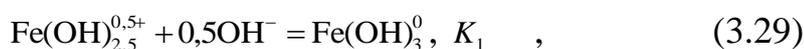


для этих же условий  $\log \beta_3 = 30$ , откуда находим концентрацию молекулярного комплекса в насыщенном растворе  $[Fe(OH)_3]_{aq}^0 = 1,8 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Она почти на порядок меньше общей концентрации железа в условиях экспериментов [74], что говорит о возможности образования в условиях преобладания этого комплекса фазы

аморфного гидроксида. В качестве гетерогенных примесей, поддерживающих зарождение и рост фазы  $\text{FeOOH}_{\text{amorph}}$  может выступать, в частности, коллоидный гидроксид кремния.

В этом случае положение горизонтального участка на изотермах сорбции, совпадающего с областью рН существования фазы гидроксида железа, будет определяться величиной  $\text{PR}^{\text{age}}(\tau)$ , т.е. зависеть от времени выдержки сорбционной системы. Очевидно, что за пределами устойчивости гидроксидной фазы сорбционного коллоида параметр  $\text{PR}^{\text{age}}(\tau)$  не влияет на формальные параметры сорбции.

Проведенный в [287] регрессионный анализ данных [9] и [74] по уравнению (3.19) показал, что вне области рН=5-10 изотермы в обоих случаях описывается моделью ионообменной сорбции катионной  $\text{Fe}(\text{OH})_{2,5}^{0,5+}$  и молекулярной  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$  форм, связанных реакциями гидролиза:



где

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3^0]}{[\text{Fe}(\text{OH})_{2,5}^{0,5+}][\text{OH}]^{0,5}}; K_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_{3,3}^{0,5-}]}{[\text{Fe}(\text{OH})_3^0][\text{OH}]^{0,5}}, \quad (3.31)$$

ступенчатые константы гидролиза. Соотношение между константами протолиза в (2, 3) задается уравнениями:

$$K_1 = b_1 \cdot K_w^{-0,5}; K_2 \cdot K_1 = b_2 \cdot K_w^{-1}. \quad (3.32)$$

Реакции сорбции этих комплексов описываются уравнениями (3.21, 3.22) с индексами  $i = j/2$ , где  $j = 0,1,2$  для гидроксокомплексов состава  $\text{Fe}(\text{OH})_{2,5}^{0,5+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_{3,5}^{0,5-}$  соответственно. По условиям сорбции гидроксокомплексов слабокислотным катионитом (в

предположении отсутствия зависимости его емкости от pH) изотерма (2) принимает вид

$$\bar{\varepsilon} = \frac{[m] \sum_j^2 \tilde{k}_j b_j}{\sum_j^3 b_j h^{(z-j/2)}} = \frac{a_0}{10^{-0,5\text{pH}} + a_1 + a_2 10^{0,5\text{pH}}}, \quad (3.33)$$

где  $z = +0,5$  - формальный заряд базовой формы гидроксокомплекса и коэффициенты

$$a_0 = [m](\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1 b_1); \quad a_1 = b_1; \quad a_2 = b_2. \quad (3.34)$$

Результаты регрессионного анализа приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Оценка коэффициентов (3.34) для изотерм сорбции микроколичеств железа по данным работ [9] и [74]; доверительная вероятность 95%.

Величина	Данные [9]	Данные [74]
$a_0$ , отн. ед.	$(4,7 \pm 3,8)10^{-3}$	$(6,9 \pm 5,9)10^{-3}$
$a_1$ , отн. ед.	$(15,0 \pm 8,0)10^{-4}$	$(8,3 \pm 3,3)10^{-4}$
$a_2$ , отн. ед.	$(5,8 \pm 1,2)10^{-9}$	$(5,7 \pm 1,4)10^{-9}$
$r^2$	0,946	0,933
$F$	91,7	44,0
$S_x$ , отн. ед.	0,21	0,10

$r^2$  - квадрат коэффициента корреляции;  $F$  - эмпирический критерий Фишера для регрессионного уравнения (16);  $S_x$  - стандартная погрешность регрессии.

Приведенные в табл.3.1 результаты подтверждают предположение о том, что независимо от техники проведения сорбционного эксперимента состояние микроколичеств железа при отсутствии коллоидообразования описываются одним и тем же набором

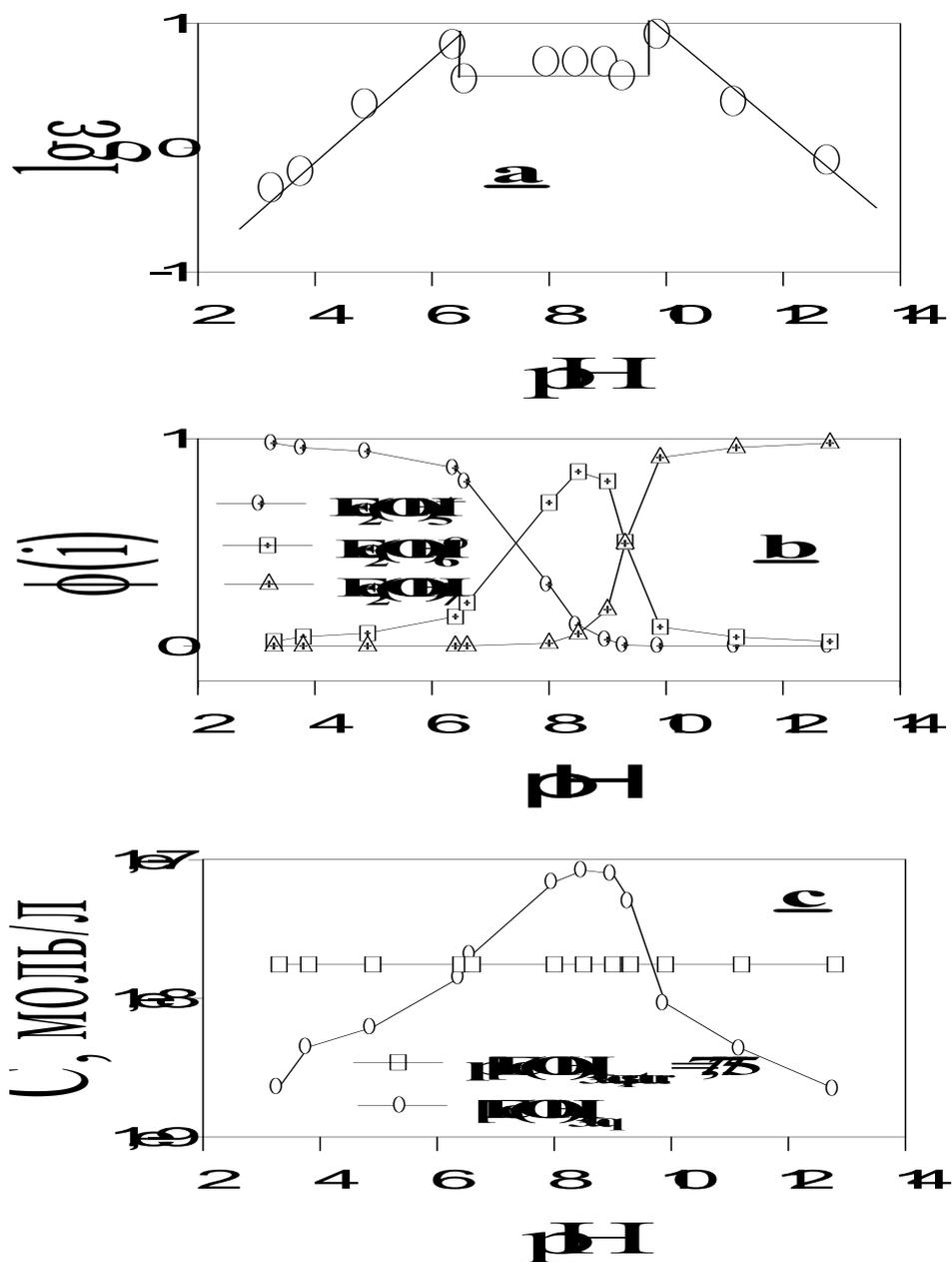


Рис.3.7. Изотерма сорбции по данным [74] (а), отвечающий ей состав димерных комплексов (б), сравнение концентрации молекулярного комплекса с равновесной величиной для насыщенного относительно  $\text{FeOOH}_{\text{amorph}}$  раствора (с).

$6 < \text{pH} < 10$  - область гетеронуклеации гидроксида железа с образованием сорбционного коллоида.

димерных комплексов. Комплексы относятся к ряду димеров типа  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  [285], однако состав и область преобладания обнаруженных комплексов (см. рис.3.7) указывает на неравновесность рассмотренных сорбционных систем [74], что согласуется с представлениями о замедленности гидролитических процессов полимеризации [247]. Тем не менее, сравнивая рассчитанную по данным таблицы концентрацию молекулярного комплекса  $[\text{Fe}(\text{OH})_3^0]_{\text{aq}}$  при исходной концентрации железа  $10^{-7}$  моль/л с его концентрацией в насыщенном растворе по (3.29,3.30)  $[\text{Fe}(\text{OH})_3^0]_{\text{aq,satur}}$ , рис.3.7, можно видеть совпадение области образования пересыщенных растворов и области скачка на изотерме сорбции.

Можно сделать вывод о том, что литературные данные не противоречат представлениям о значительной роли процессов гетеронуклеации и старения гидроксидных фаз в явлениях сорбции с участием следовых коллоидов. Представления об эволюции неравновесных процессов коллоидообразования - сорбции, наблюдаемых в ходе сорбционного эксперимента с микрокомпонентом, позволяют разрешить длительно существовавшие противоречия в интерпретации сорбционных данных, вызванные альтернативностью описания сорбции следовых количеств элементов в рамках моделей истинного или сорбционного следового коллоида [286,287].

### **3.3. Сорбционное поведение микроколичеств Sr-90 и Ba-133 в карбонатных и сульфатных растворах.**

#### **3.3.1 Химическое состояние стронция в водно-карбонатных растворах.**

Природные водные растворы представляют собой наиболее значительную по масштабу и важности для людей гетерогенную среду, в которой непрерывно происходит возникновение, эволюция и массоперенос ионных и коллоидных форм состояния микрокомпонентов. В связи с этим, природная вода, в частности поверхностные слабоминерализованные воды рек и озер представляются важным объектом приложения рассмотренных выше сорбционных моделей. Как отмечается в [288, 289], применение инструментальных методов определения состава, метода распределения и моделей сорбционного поведения микрокомпонентов при исследовании процессов массопереноса стабильных и радиоактивных элементов в условиях их естественной микрогетерогенности в водной фазе дает возможность прогнозировать последствия вредного воздействия токсичных и радиотоксичных элементов на экосистемы, применять научно обоснованные стратегии и сорбционные технологии реабилитации загрязненных территорий, населения, разрабатывать эффективные контрмеры.

Экологические последствия распространения долгоживущих техногенных радионуклидов (Cs-137,134, Sr-90, U, Pu, Am) в природной среде еще не оценены в полной мере и продолжают быть объектом интенсивного исследования радиоэкологов и радиохимиков [1,148,149,290]. Составной частью этой проблемы является выявление причин, определяющих физико-химическое состояние микроколичеств стронция в слабо минерализованных

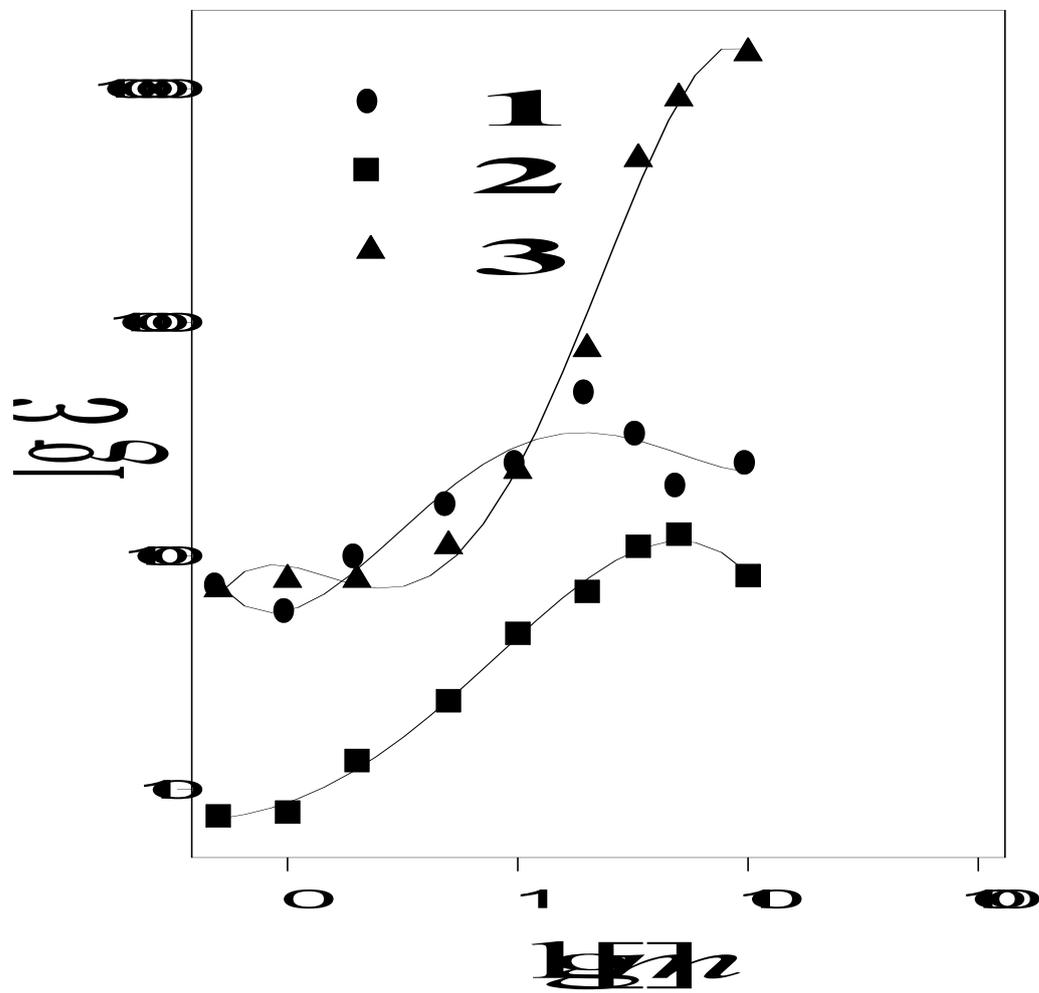
водных растворах, оценка границ изменения состояния этого микрокомпонента под действием природных химических факторов и его способности к миграционному переносу [290].

Химические свойства стронция и его положение в Периодической системе указывают на то, что наибольшее влияние на его физико-химическое состояние в водных растворах должны оказывать присутствующие в них ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , анионы гуминовых и фульвокислот, а также коллоидные примеси карбонатов, гидроксидов железа, алюминия, титана и алюмосиликатов [117,291]. Поскольку средние значения содержания общего карбонатного углерода в пресноводных водоемах составляют  $(2.3-2.6) \cdot 10^{-3}$  моль/л и стронция  $(0.8 - 1.1) \cdot 10^{-6}$  моль/л [292,293], следует принять во внимание возможность образования стронцием труднорастворимых коллоидных форм карбоната в пресных и почвенных растворах.

В пользу это говорят, например, данные по экспериментальному моделированию распределения Sr-90, Cs-137 и других радионуклидов в равновесной системе почва - раствор [293]. В частности, распределения Sr-90 и Cs-137 между почвой и водой [293, табл.2] в координатах “ $\lg \varepsilon - \lg [m]$ ” (где сорбционное отношение  $\varepsilon = S/(1-S)$ ,  $S$  - доля радионуклида, сорбированного почвой,  $[m] = m/v$ ,  $m$ ,  $v$  - соответственно масса почвы, г, и объем водной фракции, мл) показывает, что поведение стронция здесь соответствует модели сорбции слабосвязанных физико-химических форм однородным ионитом [8,141], рис.3.8. Проведенный нами анализ изотерм сорбции Sr-90 по модифицированному уравнению данной модели [225] показал, что на уровне доверительной вероятности 95% сорбция стронция по данным работы [293] согласуется с наличием  $96 \pm 1\%$  сорбируемой формы Sr-90 и  $4 \pm 2\%$

несорбирующейся формы Sr-90 как для образцов дерново-луговой, так и для дерново-подзолистой почвы. Для сравнения, на рис.3.8. даны результаты сорбции Cs-137, имеющей более сложный характер (кривая 3). По угловому коэффициенту изотермы “ $\lg \varepsilon - \lg [m]$ ” в области  $[m] > 5$  г/мл, который существенно превосходит единицу, можно заключить [284], что некоторая часть Cs-137 находится в почвенном растворе в истинно-коллоидной форме. Её растворение за счет поглощения сорбентом ионных форм цезия при больших значениях  $[m]$  приводит к резкому росту сорбционного отношения  $\varepsilon$ .

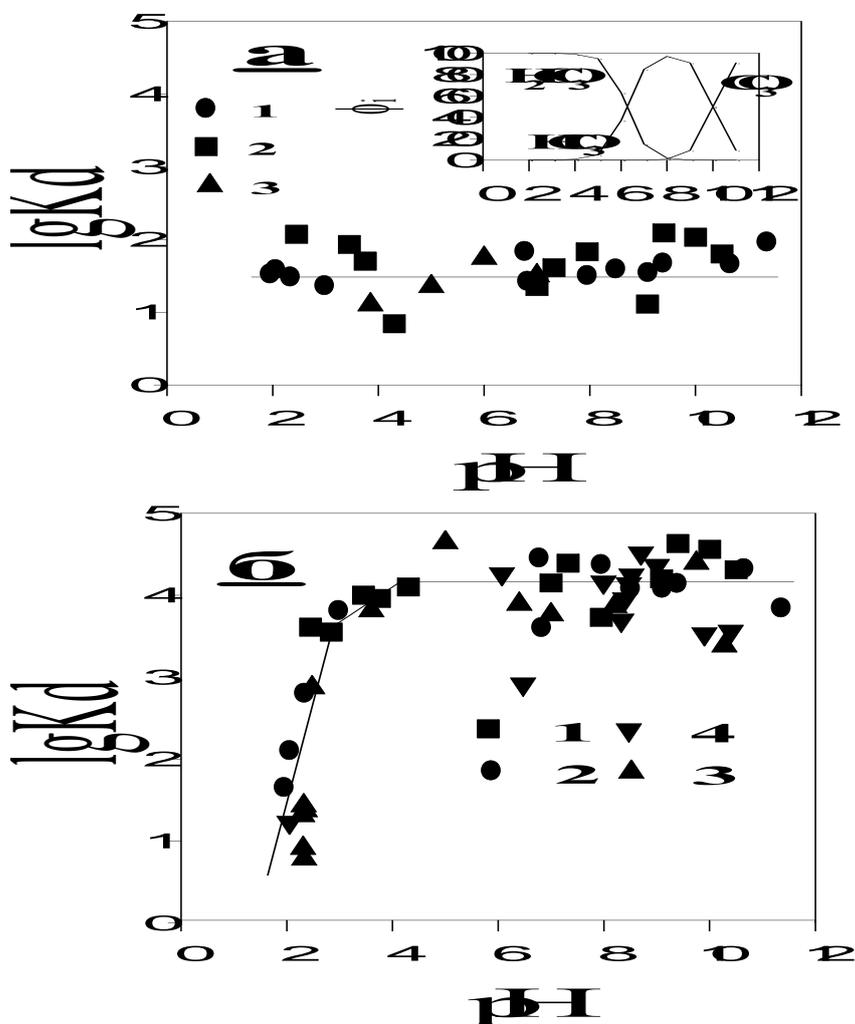
Оценка степени изученности отдельных форм физико-химического состояния микроколичеств стронция в водных и водно-почвенных растворах [148,149,117,290-292, 294] и приведенные выше данные [293] показывают, что для понимания причин столь сложного сорбционного поведения Sr-90 требуется экспериментальное исследование химического и фазового состава основных форм состояния этого элемента в модельных и природных растворах. В частности, с целью определения роли карбонат- и бикарбонат-ионов в сорбционном поведении индикаторных концентраций Sr-90, было выполнено исследование процессов комплексообразования ионов стронция в модельных растворах близких по ионной силе к слабо минерализованным природным водам [283]. Исследование проводили методом сорбции из ограниченного объема, используя в качестве сорбентов рентгеноаморфный “активный” диоксид марганца (АДМ) и стабилизированный сульфат бария. АДМ получали приливанием 30% перекиси водорода к 0.05 моль/л нейтральному свежеприготовленному раствору  $\text{KMnO}_4$  до полного восстановления перманганата. Далее осадок выдерживали 48 час в маточном растворе, отмывали дистиллированной водой и сушили при



**Рис.3.8.** Изотермы сорбции Sr-90 (1,2) и Cs-137 (3) образцами почв в зависимости от их обводненности, по данным [293].  
 1,3 - дерново-луговая почва; 2 - дерново-подзолистая почва;  
 [m] - мг/г.

комнатной температуре. Сульфат бария готовили осаждением 0.05 моль/л  $BaCl_2$  избытком сульфата натрия с последующей выдержкой осадка в маточном растворе 30 суток, отмывкой от  $NaCl$  и сушкой на воздухе. Согласно данным химического анализа состав АДМ отвечает формуле  $H_xK_{(0.30-x)}MnO_2 \cdot 2.8H_2O$ ,  $x < 0.3$ , совпадающей с данными [279]. Рентгенофазовый анализ образцов указывает на рентгеноаморфность АДМ, тогда как для сульфата бария индицируется орторомбическая фаза  $BaSO_4$ . Средний размер частиц, определенный седиментационным методом на приборе Analizett-22, составлял для АДМ -  $(5.2 \pm 0.5)10^{-6}$  м, для  $BaSO_4$  -  $(8.3 \pm 0.2)10^{-6}$  м.

В экспериментах использовался Sr-90, равновесный с Y-90. Пробирки из полиэтилена заполняли аликвотами раствора ( $v$ ) с заданной концентрацией  $Na_2CO_3$ ,  $HCl$  и постоянным солевым фоном 0.0855 моль/л  $NaCl$ , вносили радиоактивный метчик Sr-90 и навески сорбента массой ( $m$ ). Сорбционную систему при встряхивании приводили в равновесие 2 суток, затем измеряли равновесный pH растворов и отбирали аликвоты на анализ. Измерения исходной и равновесной концентраций стронция в жидкой фазе проводили через 10 суток после отбора проб по равновесной паре Sr-Y-90 на установке малого фона УМФ-1500м с  $\beta$ -детектором. По результатам измерений рассчитывали равновесные молярные концентрации стронция в растворе,  $C(Sr)_p$ , твердой фазе сорбента,  $C(Sr)_{тв}$ , долю стронция, сорбированного АДМ, или  $BaSO_4$ , вычисляли сорбционное отношение  $\varepsilon$  и далее эмпирический коэффициент распределения стронция,  $Kd$  (мл/г), при равновесном значении pH [8]. Аналогично получали изотермы сорбции при других концентрациях карбоната натрия и аналитической концентрации  $SrCl_2$ . Отдельными опытами по десорбции Sr-90



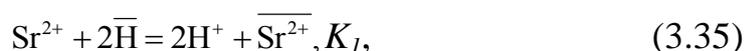
**Рис.3.9.** Сорбция Sr-90 осадками  $BaSO_4$ (а) и АДМ (б) в системе  $Na_2CO_3 - HCl-NaCl$ , 298 К. Ионная сила 0.0855 моль/л NaCl.

Концентрация карбонатного углерода в растворе (моль/л): 1 -  $1 \cdot 10^{-3}$ ; 2 -  $1 \cdot 10^{-4}$ ; 3 -  $1.59 \cdot 10^{-5}$  (равновесие с  $CO_2$  воздуха), 4 -  $1 \cdot 10^{-2}$ ;  $\phi_i$  - мольные доли протонированных форм карбонат-иона при ионной силе 0.0855 моль/л по [296];  $K_d$ , мл/г.

щелочным раствором  $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$  было установлено, что сорбция стронция стенками пробирок в исследуемом диапазоне рН и концентраций стронция пренебрежимо мала. Результаты исследования влияния ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  на сорбцию Sr-90 сульфатом бария и АДМ приведены на рис.3.9. Система со стабилизированным  $\text{BaSO}_4$  служила для контроля химического состояния стронция в растворе, поскольку механизм сокристаллизации микроколичеств катионов стронция с осадками сульфата бария подробно исследован и известно, что коэффициенты захвата и равновесного распределения для пересыщенных растворов не зависят от рН, [295, стр.107].

Как видно из рис.3.9а, во всем исследованном диапазоне рН коэффициент распределения, а следовательно и физико-химическое состояние стронция остается неизменным и не зависит от исходной концентрации карбоната натрия. Сопоставление зависимости  $K_d(\text{pH})$  для сульфата бария с распределением долей  $\phi_i$  протонированных форм карбонат-иона от рН в условиях сорбционного эксперимента указывает на отсутствие заметного взаимодействия между между  $\text{Sr}^{2+}$  и ионами  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Поэтому, сложный вид изотермы  $K_d(\text{pH})$ , полученной для АДМ, Рис.2б, может быть объяснен исходя из кислотно-основных свойств гидратированного диоксида марганца [8,279,296,297].

Анализ изотерм сорбции хлорида стронция АДМ проводили на основе модели гетерогенных равновесий (Kat - символ щелочного элемента K, Na):

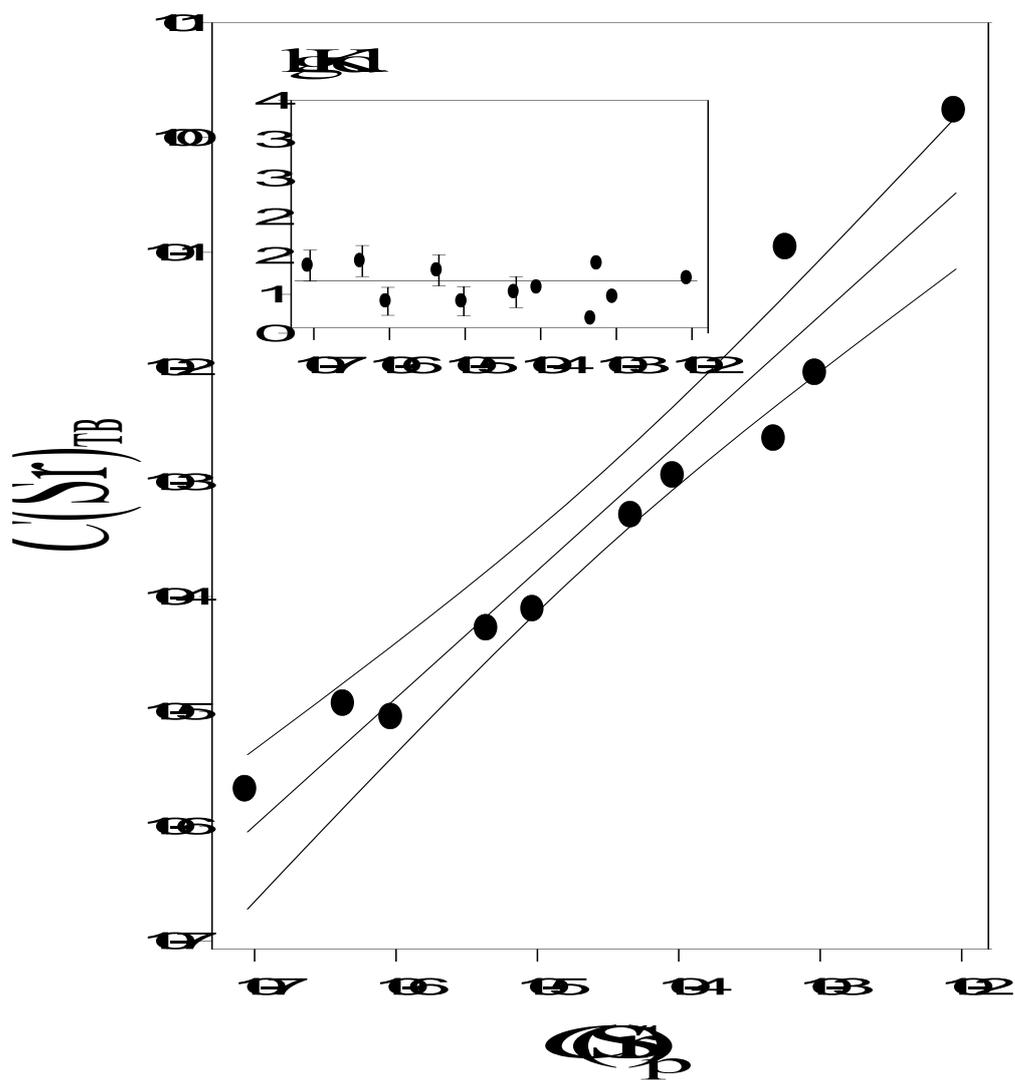


где символы с чертой относятся к твердой фазе. Реакции (3.35-3.36) описывают поведение катионита в условиях полной диссоциации энергетически однородных обменных групп типа  $\overline{H^+}$  с переходом ионита из водородной в солевую форму. Такие превращения характерны для кристаллических форм диоксида марганца [8, 279].

Модель (3.35, 3.36) приводит к изотерме вида

$$K_d = \frac{K_1 \Gamma_\infty^2}{([Kat]K_2 + h^2)}, \quad (3.37)$$

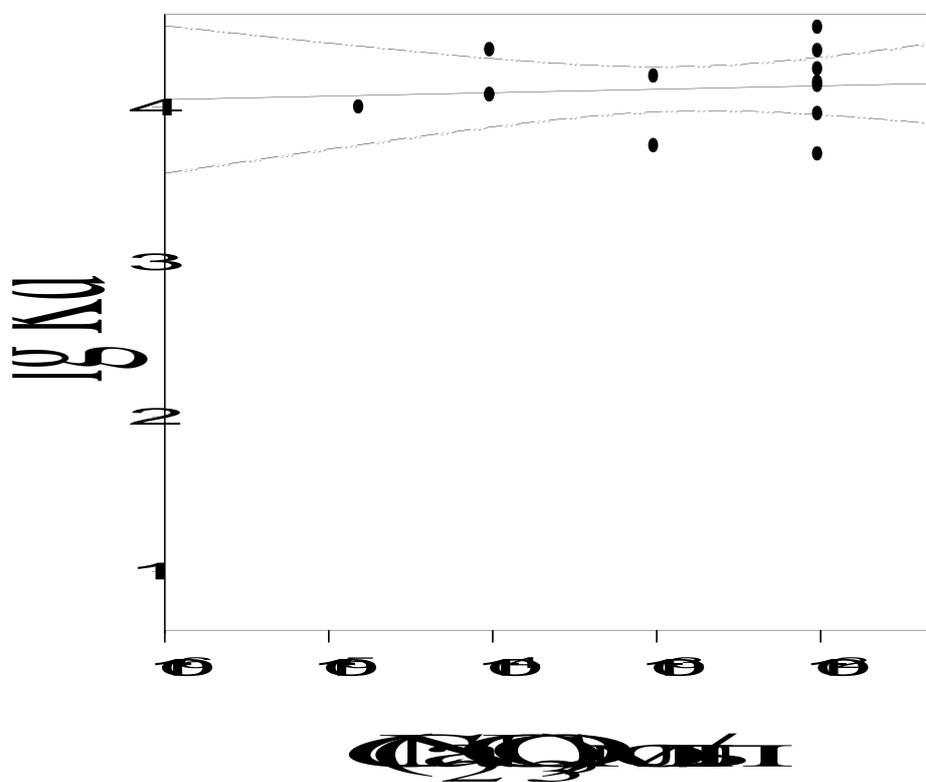
где  $\Gamma_\infty$  - емкость АДМ, моль/кг,  $[Kat]$ ,  $h$  - концентрация хлорида щелочного элемента и водородных ионов в растворах хлорида натрия при постоянной ионной силе, моль/л. Регрессионный анализ изотермы (3.37) подтвердил адекватность данной модели для рентгеноаморфного АДМ во всем изученном интервале концентраций карбоната натрия и рН: коэффициент корреляции (с учетом степеней свободы,  $f = 47$ ) = 0.91, среднее квадратическое отклонение данных от линии регрессии - 0.31 лог.ед.  $K_d$  величина  $F$  - критерия = 165 для доверительной вероятности 90%. Найденное значения концентрационных константы  $K_2 = (9.95 \pm 1.75) \cdot 10^{-3}$ , моль/л, с учетом концентрации хлорида щелочного катиона во внешнем растворе  $[Kat] = 0.0855$  моль/л NaCl. Соответствующая величина  $pK_2 = (2.00 \pm 0.08)$  характеризует АДМ как монофункциональный кислотный катионит средней силы, на порядок отличающийся величиной  $pK$  от кристаллических форм диоксида марганца в водородной форме [279,297]. Модель (3.35-3.36) дает наиболее простое и разумное истолкование сорбционного поведения микроколичеств  $Sr^{2+}$  при изменении коэффициента распределения в пределах двух порядков величины. Однако сходный вид изотерма “lg  $K_d$  - рН” может иметь и в случае, когда часть ионов стронция образует сорбционный следовый коллоид с



**Рис.3.10.** Изотерма сорбции  $SrCl_2$  АДМ в растворе HCl при  $pH=2.3$  и  $T=298$  К.

$C(Sr)_{ТВ}$  - ммоль/г;  $C(Sr)_р$  - моль/л;  $K_d$ , мл/г. Показана линия регрессии и границы 90% -доверительного интервала для закона Генри.

изоэлектрической точкой в области  $1 < \text{pH} < 3$  [8, 9]. В целях проверки данного предположения было проанализировано поведение Sr-90 при постоянном значении pH в пределах указанной области и в широком диапазоне концентраций металла - носителя. Рост концентрации микрокомпонента, как известно, приводит к подавлению эффекта образования псевдоколлоида и соответствующему возрастанию  $K_d$  [9]. Из данных рис.3.10 видно, что изотерма сорбции стронция АДМ подчиняется закону Генри вплоть до концентрации носителя  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, и коэффициент распределения сохраняется постоянным в пределах погрешности экспериментальных данных. Следовательно, для изучаемой системы псевдоколлоидное поведение микроколичеств стронция не характерно. Отсутствие зависимости коэффициента распределения Sr-90 от концентрации гидрокарбонат - ионов, рис.3.11, показывает, что при содержании карбонатного углерода в растворе, характерного для слабо минерализованных природных вод, явления комплексообразования  $\text{Sr}^{2+}$  с  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  - ионами не играют решающей роли в сорбционных процессах на неорганических ионитах. Вместе с тем известно, что образование труднорастворимых карбонатов в пресноводных водоемах с участием гидробионтов является одним из важнейших механизмов удаления ионов кальция и стронция из воды в донные отложения [291]. Конечным химическим продуктом, выделяющимся на поверхности водных растений в результате карбонатизации считается  $\text{Ca}(\text{}^{90}\text{Sr})\text{CO}_3$ , причем роль биологических особенностей растений в этом процессе мала [291, стр.21]. Поскольку выделение фазы карбоната кальция и захват ею микроколичеств стронция термодинамически невозможен без пересыщения по  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионам в зоне выделения осадка, было проведено детальное



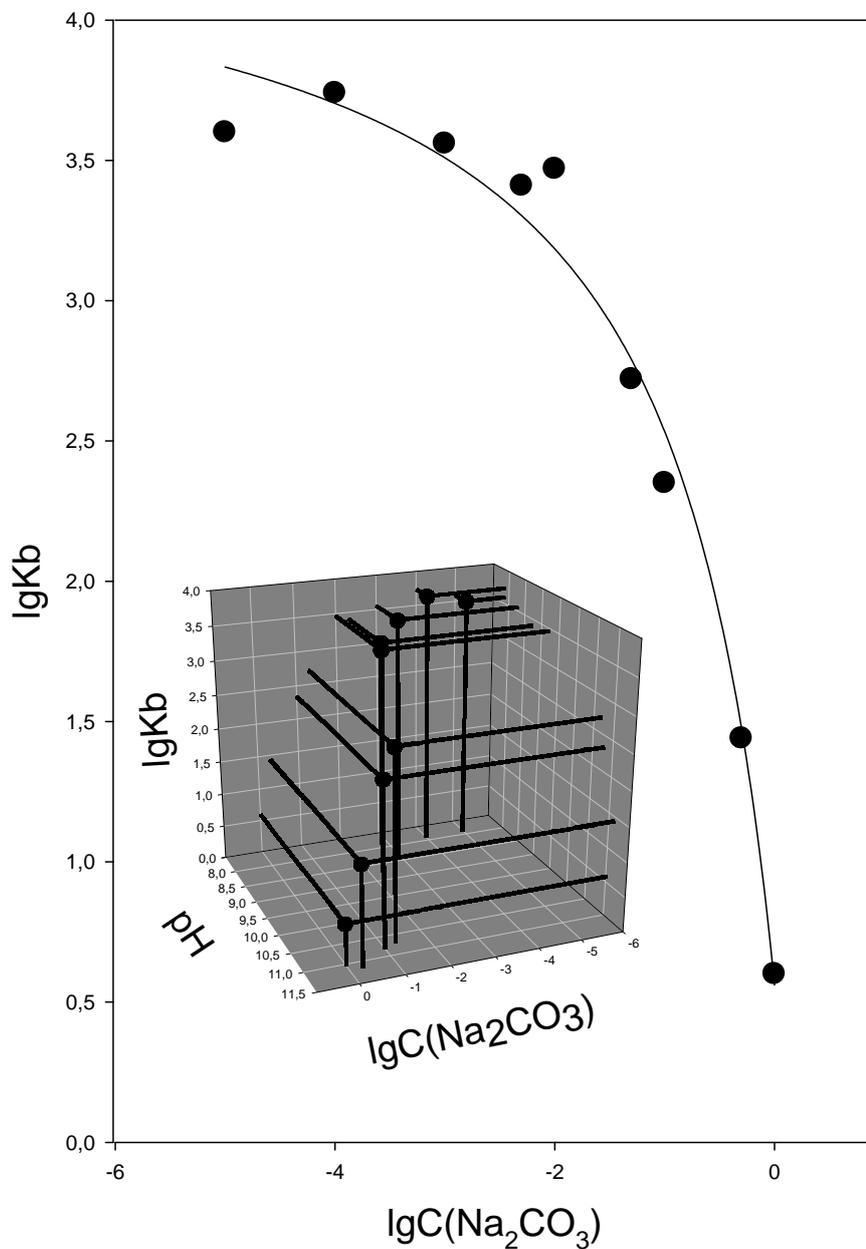
**Рис.3.11.** Влияние общей концентрации  $C(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  на коэффициент распределения ( $K_d$ , мл/г) Sr-90 между АДМ и раствором NaCl с  $\text{pH}=7.9-9.2$  и ионной силой 0.0855 моль/л при 298 К.

Показана линейная регрессия и границы 90% - доверительного интервала.

исследование процессов конкурентного взаимодействия катионов  $\text{Sr}^{2+}$  с анионами  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  в концентрированных растворах [298], близких по содержанию карбонат-ионов к природным и техногенным водным растворам [299,300]. Поскольку справочные данные по составу и устойчивости карбонатных элементов Па группы Периодической системы, и в частности комплексов стронция, ограничены [237], нами была поставлена задача экспериментальной оценки вклада карбонатных комплексов в общий баланс ионных форм стронция в концентрированных растворах карбоната натрия при отсутствии пересыщения относительно малорастворимого карбоната натрия.

Исследование проводили методом сорбции из ограниченного объема при постоянной температуре 298 К в атмосфере воздуха. Методические особенности подготовки растворов, измерения сорбции и расчета коэффициента распределения Sr-90 подробно изложены ранее [283]. В качестве сорбента использовали сильнокислотный катионит в Na-форме, КУ2(Na), радиоактивным метчиком служил радиохимически чистый изотоп Sr-90. Для изучения процесса фазообразования карбоната стронция применялся метод рентгеноспектрального микроанализа. С помощью сканирующего электронного микроскопа BS-301, совмещенного с прибором NA 4301, Tesla, Si(Li) полупроводниковым детектором и системой компьютерной обработки информации анализировали рельеф поверхности в отраженных электронах, химический и фазовый состав соединений стронция, выделяющихся на поверхности Al-пластинок вводимых в исследуемый раствор.

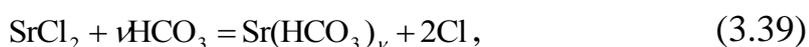
Изотерма сорбции Sr-90 катионитом в солевой форме показывает, что с ростом концентрации карбоната натрия до уровня  $10^{-2}$  моль/л в растворе начинается накопление несорбирующихся форм ионов



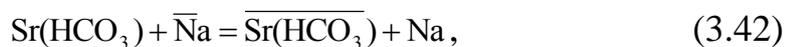
**Рис.3.12.** Экспериментальная зависимость  $K_b$ (л/кг) микроколичеств стронция от концентрации карбоната натрия и pH при сорбции катионитом КУ2(Na),  $T=298\text{K}$ .

$C(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  - моль/л; точкам на изотерме отвечают различные равновесные pH раствора.

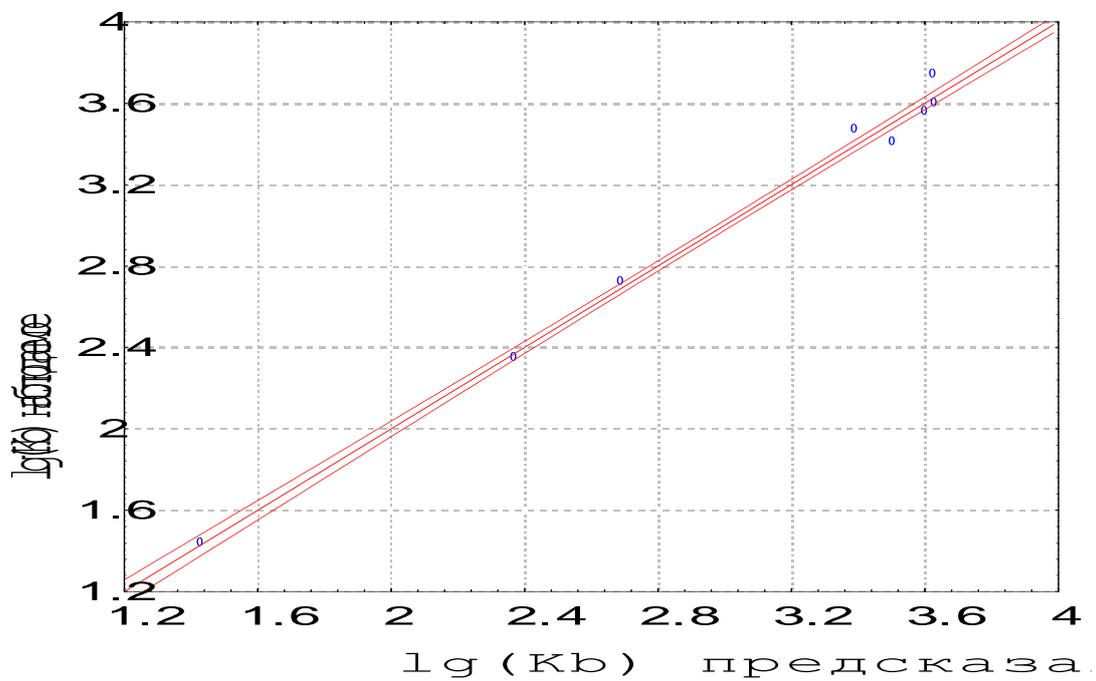
стронция, вызывающее уменьшение коэффициента распределения при постоянстве производной  $p \equiv [\partial \lg Kd / \partial \lg C(\text{Na}_2\text{CO}_3)]$ , рис.3.12. Имеющиеся в литературе данные позволяют предположить возможность образования ионами стронция в условиях эксперимента комплексов как с карбонат-, так и гидрокарбонат - ионами [237]. Состав и сродство участвующих в ионном обмене карбонатных комплексов заранее не известен, поэтому мы анализировали изотермы сорбции, исходя из возможности установления гетерогенных равновесий в системе с участием  $\text{SrCl}_2$  (поскольку стронций в присутствии хлорида натрия образует ионный ассоциат [283]),  $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_v^{2-\nu}$ ,  $\text{Sr}(\text{CO}_3)_v^{2-2\nu}$  ( $\nu = 1, 2$ , далее знаки зарядов ионов не будут приводиться) и учитывая протонирование карбонат - ионов. Была рассмотрена следующая система реакций:



Поскольку в качестве сорбента использовали катионит, катионные и молекулярные формы комплексов стронция принимали сорбирующимися по реакциям:



из которых (3.42), как и (3.38) это реакции гетерогенного ионного обмена, а (3.43, 3.44) - реакции необменной сорбции молекулярных форм. Знак черты означает принадлежность к фазе ионита.



**Рис.3.13.** Результат регрессионного анализа изотермы (3.47) сорбции стронция в координатах “Наблюдаемая величина - расчетная величина”.

Точки - экспериментальные данные для  $K_b$ .

Для этой системы равновесий брутто - коэффициент распределения стронция,  $K_b$ , л/кг, [8], можно выразить через контролируемые переменные следующим образом

$$K_b = \frac{[\overline{\text{Sr}}] + [\overline{\text{Sr}(\text{HCO}_3)}] + [\overline{\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2}] + [\overline{\text{Sr}(\text{CO}_3)}]}{[\text{SrCl}_2] + [\text{Sr}(\text{HCO}_3)] + [\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2] + [\text{Sr}(\text{CO}_3)] + [\text{Sr}(\text{CO}_3)_2]}, \quad (3.45)$$

где символы в квадратных скобках обозначают равновесные концентрации комплексов стронция в фазах ионита (черта сверху, размерность моль/кг) и раствора (размерность моль/л). Учитывая уравнение материального баланса для общей концентрации карбоната натрия,  $C(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  при условии микроконцентраций всех комплексов стронция:

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = [\text{HCO}_3] + [\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3](1 + \frac{K_3}{h}), \quad (3.46)$$

где  $K_3=10^{-10,33}$  - константа протолиза карбонат - ионов по реакции (3.40) для 297 К, [235],  $h$ - концентрация ионов водорода, и выразив все переменные в (3.45) через концентрацию  $[\text{SrCl}_2]$  приходим к выражению вида:

$$K_b = \frac{a + b[\text{HCO}_3] + c[\text{HCO}_3]^2 + d[\text{CO}_3]}{1 + e[\text{HCO}_3] + f[\text{HCO}_3]^2 + g[\text{CO}_3] + j[\text{CO}_3]^2}, \quad (3.47)$$

$$a = K_1[\overline{\text{Na}}]^2[\text{Na}]^{-2}[\text{Cl}]^{-2}, \quad b = K_5K_{21}[\overline{\text{Na}}][\text{Na}]^{-1}[\text{Cl}]^2,$$

$$c = K_6K_{22}[\text{Cl}]^{-2}, \quad d = K_7K_{41}[\text{Cl}]^{-2}, \quad e = K_{21}[\text{Cl}]^{-2},$$

$$f = K_{22}[\text{Cl}]^{-2}, \quad g = K_{41}[\text{Cl}]^{-2}, \quad j = K_{42}[\text{Cl}]^{-2}.$$

Здесь  $K_1$ - $K_7$  - концентрационные константы реакций (3.38)-(3.44);  $K_{21,22}$ ,  $K_{41,42}$  - константы равновесия реакций (3.39) и (3.41) для  $\nu=1,2$ . Переменные  $[\text{HCO}_3]$ ,  $[\text{CO}_3]$  в (3.47) связаны с общей концентрацией карбоната натрия и рН соотношением (3.45) так, что  $K_b$  можно выразить в виде  $K_b\{[\text{Na}_2\text{CO}_3], h\}$ . Однако для удобства математического анализа модели (3.47) мы в дальнейшем использовали зависимость  $K_b\{[\text{HCO}_3], [\text{CO}_3]\}$ , подставляя заранее

рассчитанные по (3.45) значения  $[\text{HCO}_3^-]$  и  $[\text{CO}_3^{2-}]$ . Нелинейную модель (3.47) проверяли средствами регрессионного анализа с помощью пакета программ Statistica for Windows по методу квази-Ньютона с асимптотической оценкой остаточной суммы квадратов отклонений. Результаты регрессионного анализа приведены в таблице.

Сравнение вычисленных значений брутто-коэффициента распределения со значениями, найденными по модели (3.47), табл.3.2, рис.3.13, показывают, что при дисперсии адекватности  $=4,3 \cdot 10^{-3}$  лог. ед.  $K_b$  и коэффициенте корреляции  $=0,997$  экспериментальная зависимость  $K_b\{[\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}]\}$  с 95% доверительной вероятностью объясняется образованием комплексов стронция состава  $\text{SrHCO}_3^+$ ,  $\text{SrCO}_3^0$  и  $\text{Sr}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  ни один из которых не является сорбирующимся.

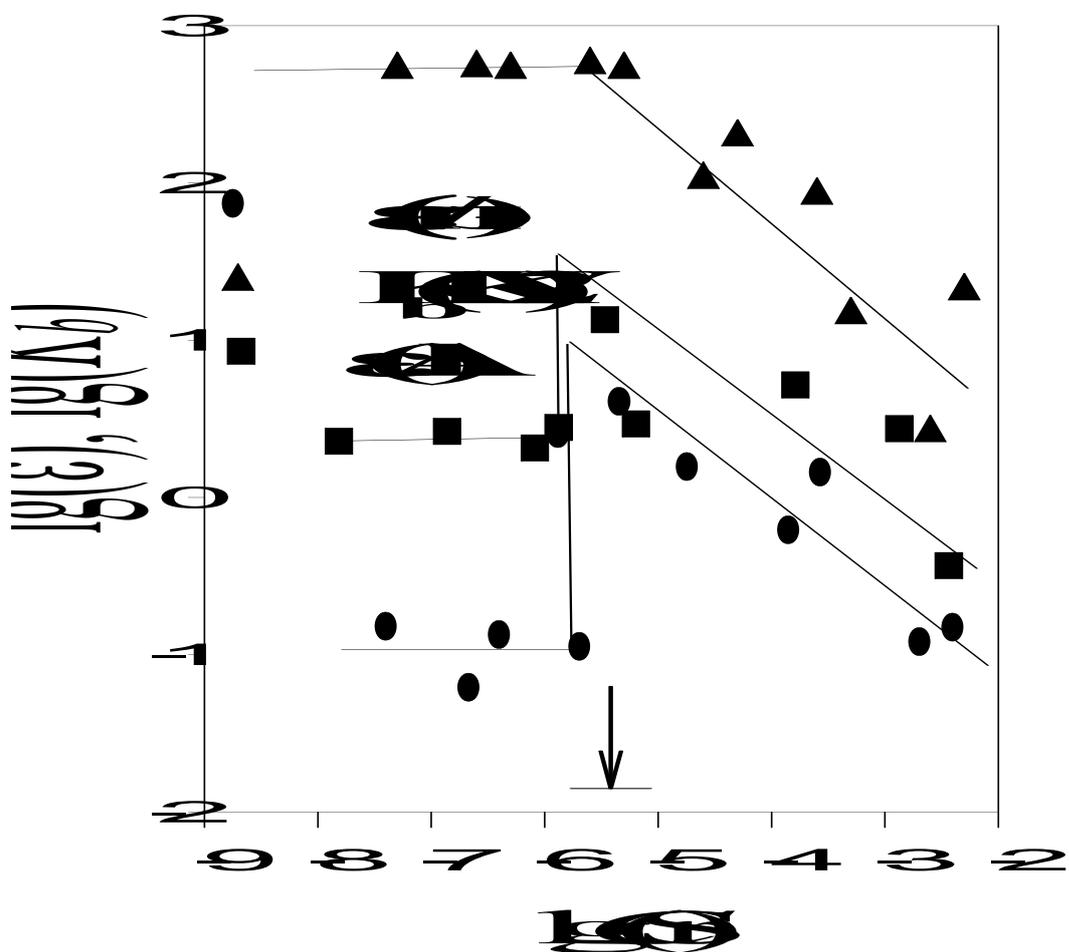
Таблица 3.2.

Оценка коэффициентов модели (3.47) и критерия Стьюдента  $t(22)$  для числа степеней свободы 22 при доверительной вероятности 95% [298].

	$a$ , л/кг	$b$ , л <sup>2</sup> /моль·кг	$c$ , л <sup>3</sup> /моль <sup>2</sup> ·кг	$d$ , л <sup>2</sup> /моль·кг	$e$ , л/моль	$f$ , л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup>	$g$ , л/моль	$j$ , л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup>
	$4308 \pm 265$	0	0	0	$64.5 \pm 20.4$	0	$178.4 \pm 20.4$	$402 \pm 90$
$t(22)$	16.21	-	-	-	3.17	-	8.76	4.47
У.зн., 95% <sup>#)</sup>	0.0001	-	-	-	0.045	-	0.0001	0.0002

У.зн.<sup>#)</sup> - уровень значимости для 95% доверительной вероятности.

С помощью данных таблицы можно вычислить концентрационные константы образования комплексов для ионной силы  $[C1]=0.0855$  моль/л при условии, что  $[\text{Na}_2\text{CO}_3] \ll [C1]$ :  $K_{21} = (4.70 \pm 1.50) \cdot 10^{-1}$ , моль/л,  $K_{41} = (1.30 \pm 0.1)$ , моль/л,  $K_{42} = (2.90 \pm 0.70)$ , отн. ед.



**Рис.3.14.** Изотермы сорбции стронция стенками полиэтиленовой посуды,  $\epsilon(\text{п/э})$ , поверхностью алюминия,  $\epsilon(\text{Al})$  и ионитом КУ2-(Na),  $K_b$ , в зависимости от его равновесной концентрации в жидкой фазе,  $C(\text{Sr})$ .

$[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.05$  моль/л;  $[\text{NaCl}]=0.0855$  моль/л;  $\text{pH}=11.3$ ;  $T=298$  К.

Изотерма для катионита построена относительно аналитической концентрации стронция,  $C_{\text{Sr}}^{\text{tot}}$ , моль/л;  $K_b$  - л/кг.

Термодинамические данные для реакции образования ионного ассоциата  $\text{SrCl}_2$  по реакции (3.48)



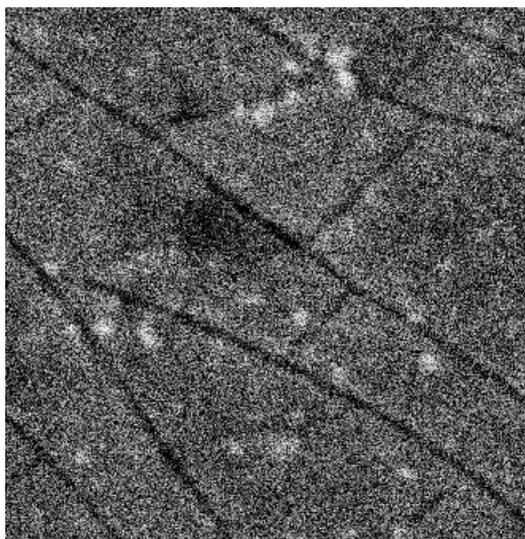
найжены ранее [7], и позволили сравнить полученные выше значения с константами комплексообразования для остальных элементов Па группы периодической системы. Согласно [301] для ионной силы 0.0855 моль/л  $b_{11} = 0.41$  л/моль. Это дает следующие значения концентрационных констант образования комплексов ( $b$ ) относительно катиона  $[\text{Sr}^{2+}]$  при условии образования  $\text{SrCl}_2$ :  $b_{21} = (1.93 \pm 0.62) \cdot 10^{-1}$ , моль/л,  $b_{41} = (5.3 \pm 2.2) \cdot 10^{-1}$ , моль/л,  $b_{42} = (1.19 \pm 0.29)$ , отн.ед. Поскольку из сравнения этих расчетных значений с константами образования карбонатных комплексов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  [237] следует, что справочные данные превышают вычисленные нами величины в 50-100 раз, а проведенное в отдельных опытах варьирование концентрации хлорид - иона значимо не влияло на величину  $K_b$ , был сделан вывод: образование ассоциата по реакции (3.48) не влияет на комплексообразование стронция в карбонатной системе. В таком случае в (3.47) сомножитель  $[\text{Cl}] = 1$  и коэффициенты  $e, g, j$  в таблице численно равны искомым концентрационным константам образования комплексов:  $e = b_{21} = (64.5 \pm 20.4)$ , моль/л,  $g = b_{41} = (178.4 \pm 20.4)$ , моль/л,  $j = b_{42} = (402 \pm 90)$ , отн. ед. при ионной силе 0.0855 моль/л.

Полученные значения констант согласуются с выводом работы [283], подтверждая возможность комплексообразования микроколичеств стронция в щелочных карбонатных растворах с концентрацией  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$  более 0.01 моль/л. Этот предел близок к средней концентрации растворенного  $\text{CO}_2$  в грунтовых водах континентального засоления [302, стр.281], более чем на порядок

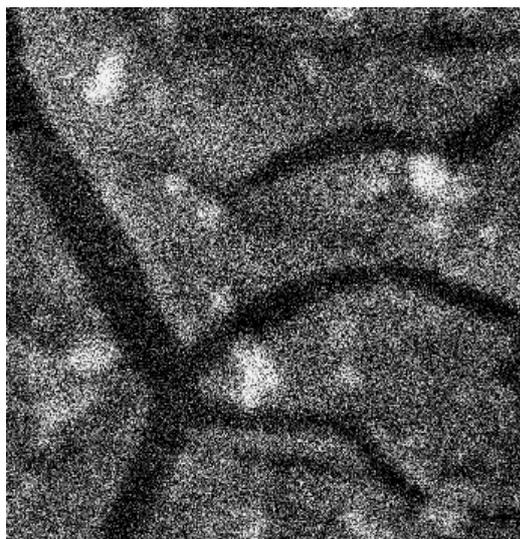
превышая среднее содержание растворенного углекислого газа в водах пресных водоемов.

Для того, чтобы перенести полученные данные в область природных растворов необходимо учесть роль не только  $\text{CO}_2$ , но и влияние аналитической концентрации растворенного стронция,  $C_{\text{Sr}}^{\text{tot}}$  на возможные в естественных условиях равновесия, вызванные образованием карбонатных комплексов. В пользу значительного вклада этого параметра в общее состояние стронция говорит факт накопления в пресноводных водоемах осадков карбоната кальция, имеющего значительно более высокую чем у карбоната стронция растворимость [237, 291].

В целях проверки достоверности полученных выше данных по взаимодействию с карбонат - ионами и для выяснения роли концентрации стронция в изменении его состояния и реакционной способности в жидкой фазе была проведена серия экспериментов по сорбции карбонатных комплексов стронция катионитом в широком диапазоне аналитических концентраций  $C_{\text{Sr}}^{\text{tot}} \leq 0.05$  моль/л [298]. В процессе проведения статических экспериментов обнаружилась заметная сорбция Sr-90 стенками посуды, связанная с изменением концентрации катиона. Поэтому нами была применена методика экспериментов, включавшая контроль и сорбционного отношения ( $\epsilon$ ) при сорбции стенками полиэтиленовых (далее - п/э) пробирок  $\epsilon(\text{п/э})$  и брутто-коэффициента распределения относительно катионита ( $K_b = \epsilon_b/[m]$ ). Для определения  $\epsilon(\text{п/э}) = S_c/(1-S_c)$ ,  $S_c$  - доля стронция, сорбированного стенкой, в серию пробирок с переменным содержанием  $\text{SrCl}_2$  и известной постоянной удельной активностью  $J_i$  по Sr-90 вносили аликвоту раствора с концентрацией  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.05$  моль/л и, после установления эмпирического равновесия в растворе

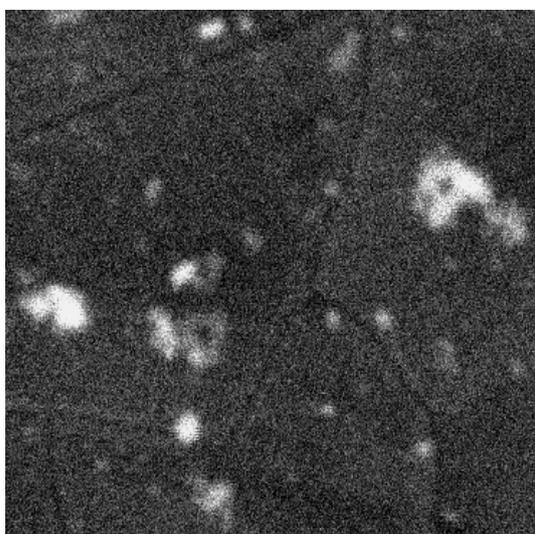


а) Увеличение 10000 раз.

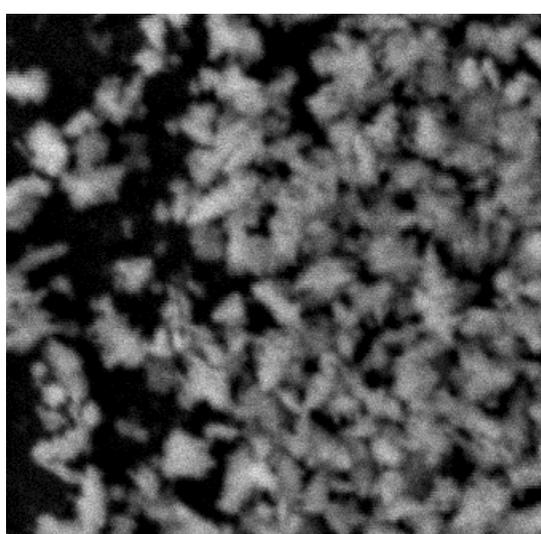


б) Увеличение 16000 раз.

**Рис.3.15.** Изображение поверхности Al - пластинок, полученных с помощью растровой электронной микроскопии в условиях, отраженных на рис.3.14. Концентрация стронция в равновесном растворе (моль/л): а -  $6 \cdot 10^{-7}$ , б -  $1 \cdot 10^{-6}$ , в -  $3 \cdot 10^{-4}$ , г -  $6 \cdot 10^{-3}$ .



в) Увеличение 10000 раз.



г) Увеличение 2600 раз.

измеряли установившуюся равновесную для генетической пары  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  удельную активность  $J_p$ , вычисляли  $S_c = (J_i - J_p) / J_i$ . Значения  $J_i$  использовали также для последующего нахождения  $\varepsilon_b$  стандартным методом. Помимо катионита, в сопоставимых условиях исследовали необменную сорбцию карбонатных комплексов стронция геометрически гладкой поверхностью пластинок металлического алюминия [298].

Результаты экспериментов, приведенные на рис.3.14, показывают, что при равновесной концентрации стронция, отвечающей области  $\lg C(\text{Sr}) \cong -5,4 - 5,6$  на изотермах сорбции  $\varepsilon(\text{п/э})$ ,  $\varepsilon(\text{Al})$  возникает скачок сорбционного отношения, совпадающий с изменением характера изотермы “ $\lg K_b - \lg C(\text{Sr})$ ” - началом уменьшения коэффициента распределения. Производная, определенная методом наименьших квадратов на участке  $-6,0 < \lg C(\text{Sr}) < -2,6$ , который соответствует реализованной емкости КУ2 менее 1%,

$$\frac{\partial \lg K_b}{\partial \lg C(\text{Sr})} = -(1,1 \pm 0,2) . \quad (3.49)$$

Согласно [284,286,287,303] скачок сорбционных свойств вызывается изменением фазового состава сорбата, возникновением или исчезновением формы истинного коллоида данного микрокомпонента. В карбонатных растворах этой форме отвечает фаза карбоната стронция,  $\text{SrCO}_3$ , имеющая для нулевой ионной силы  $\mu=0$  произведение растворимости  $\text{ПР}_0 = 9,33 \cdot 10^{-10}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup> [237]. Согласно расчету по уравнению Дебая - Хюккеля [237], для ионной силы  $\mu=0,0855$   $\text{ПР}_\mu = 1,28 \cdot 10^{-8}$ . Используя вычисленную величину произведения растворимости и найденные при данной ионной силе константы комплексообразования, можно рассчитать аналитическую

концентрацию стронция  $C_{Sr}^{tot}$ , превышение которой вызывает выделение фазы  $SrCO_3$ :

$$C_{Sr}^{tot} = PP_{\mu} \left( \frac{1}{[CO_3]} + b_{21} \frac{[HCO_3]}{[CO_3]} + b_{41} + b_{42}[CO_3] \right). \quad (3.50)$$

Для условий экспериментов рис.3.14, по (3.50) найдено, что  $C_{Sr}^{tot} = 3,7 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Положение этой точки на изотерме (вертикальная стрелка) совпадает с областью скачка сорбции стронция поверхностью стенок посуды и алюминиевых пластинок. До этой точки сорбция поверхностью подчиняется закону Генри, а после нее повышается скачком до постоянной величины.

Наличие излома на зависимости  $K_b(\lg C_{Sr}^{tot})$  также коррелирует с положением особой точки на изотермах рис.3.14 и может быть объяснено в рамках модели сорбции ионных форм микрокомпонента в присутствии собственной истинно коллоидной фазы [10]. Согласно этой модели, уравнение для брутто - коэффициента распределения микрокомпонента при наличии в равновесном с сорбентом растворе фазы его труднорастворимого соединения, характеризующегося величиной произведения растворимости  $PP_{\mu}$ , можно выразить соотношением

$$K_b = \frac{Sum[\overline{Sr}]}{C_{Sr}^{tot} - Sum[\overline{Sr}]}, \quad (3.51)$$

где знак  $Sum[\overline{Sr}]$  характеризует общую концентрацию сорбированных форм стронция в твердой фазе, моль/кг. По уравнению (3.47) с учетом данных таблицы находим, что  $Sum[\overline{Sr}] = a[Sr] = aPP_{\mu} [CO_3]^{-1}, [Cl] = 1$ . Тогда справедливо выражение

$$K_b = \left( \frac{C_{Sr}^{tot} [CO_3]}{aPP_{\mu}} - 1 \right)^{-1} \approx \left( \frac{C_{Sr}^{tot} [CO_3]}{aPP_{\mu}} \right)^{-1}, \quad (3.52)$$

из которого непосредственно следует экспериментально найденное при постоянных ионной силе, концентрации карбоната натрия и pH соотношение (3.49).

Исследование состава и текстуры поверхности Al - пластинок, приведенных в равновесие с карбонатными растворами стронция, методами растровой электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа показало, что положение особой точки на изотермах сорбции стронция стенками посуды связано с резким изменением характера распределения стронция на поверхности. Как видно из рис.3.15а,б, при концентрациях  $\lg C(\text{Sr}) < -6.5$  стронций распределен по поверхности равномерно (светлый фон на темной поверхности оксида алюминия с отдельными светлыми агрегатами создается отраженными электронами от атомов Sr). Это можно интерпретировать как картину распределения катионов стронция по ионообменным центрам гидроксида алюминия, покрывающего металлическую пластинку. С переходом в область концентраций, отвечающих условия  $\lg C(\text{Sr}) > -5.0$ , характер поверхностного распределения стронция изменяется - интенсивность светлого фона резко уменьшается, появляются отдельные светлые агрегаты карбоната стронция ромбовидной формы, а при большом пересыщении - сrostки таких агрегатов, рис.3.15в,г. Наблюдаемый габитус согласуется с кристаллографическим описанием равновесных кристаллов стронцианита [12], что подтверждает правомерность использования уравнения (3.50) для объяснения особенностей сорбционного поведения следовых коллоидов стронция в карбонатных растворах на основе принципов термодинамического равновесия.

Таким образом, совокупность полученных данных показывает, что физико-химическое состояние стронция в карбонатных

растворах и условия выделения фазы карбоната стронция определяется возможностью образования комплексов состава  $\text{SrHCO}_3^+$ ,  $\text{SrCO}_3^0$  и  $\text{Sr}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  в равновесных условиях.

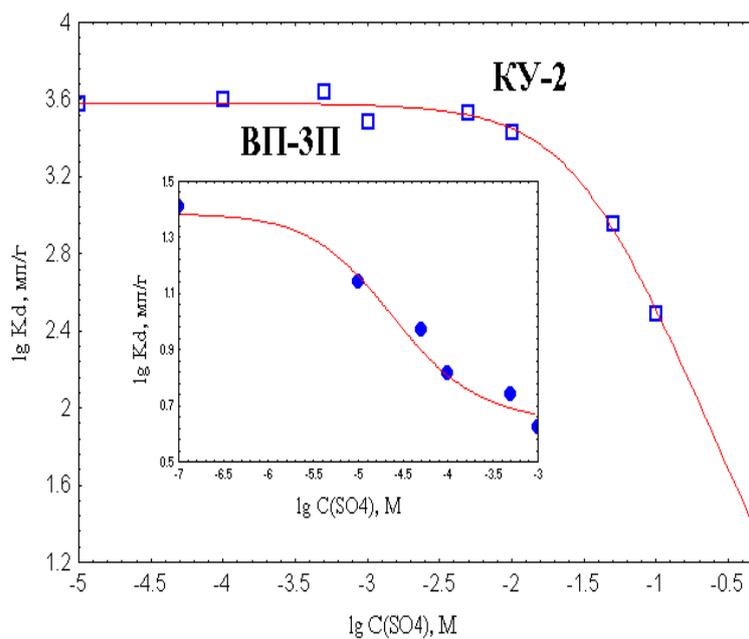
### **3.3.2. Определение химического состояния микроколичеств стронция, бария в сульфатных растворах методами распределения.**

Поведение техногенных радионуклидов в природных водных растворах является важным звеном в общем балансе переноса радиоактивных элементов в экосистемах. Накоплен большой эмпирический материал [148,149,299], касающийся распределения радионуклидов в различных компонентах биосферы, однако крупномасштабное моделирование динамики их поведения сдерживается нехваткой термодинамических и кинетических данных о состоянии и взаимодействии радионуклидов с компонентами водной фазы и почв [148,149]. Отсутствие достоверных экспериментальных данных о физико-химическом состоянии радионуклидов в растворах затрудняет также обоснованный выбор селективных сорбентов при разработке методик радиохимического анализа природных вод и технологических мер по реабилитации загрязненных радиоактивностью территорий [83,243].

Сказанное относится, в частности, к проблеме физико-химического состояния стабильных и радиоактивных изотопов стронция(II) и моделированию его поведения в почвенной, речной и морской воде, поскольку его изотоп Sr-90 является одним из основных долгоживущих продуктов деления, формирующих глобальный и локальный радиационный фон от техногенных радионуклидов. Согласно данным [299,243,237,306], состояние

ионной подсистемы Sr(II) в поверхностных водах определяется карбонат-бикарбонатным равновесием, присутствием несвязанных сульфат-ионов а также наличием природных органических кислот (особенно гуминовых и фульвокислот, ФК). В качестве наиболее вероятных форм стронция указывают  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{SrCO}_3^0$ ,  $\text{SrSO}_4^0$ ,  $\text{SrФК}^{1+}$ , однако эти данные получены расчетным путем и не подвергались экспериментальной проверке, а константы устойчивости указанных молекулярных комплексов либо не согласованы между собой ( $\text{SrSO}_4^0$ , [237,281,306]), либо не известны ( $\text{SrCO}_3^0$ , [237,306]). С другой стороны, наличие сведений о комплексообразовании с сульфат-ионами по второй ступени для таких катионов, как  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  [237,307] позволяет предполагать, что эти реакции характерны для всех элементов IIa - группы и молекулярные комплексы не являются единственно возможными ионными формами стронция в природных растворах. Эти обстоятельства объясняют необходимость исследования процессов комплексообразования Sr(II) в сульфатных и карбонатных растворах, которые были выполнены методами распределения с целью нахождения состава и констант устойчивости сульфатных комплексов стронция при нормальных условиях и оценки вероятных форм переноса Sr-90 в поверхностных водах [301-311].

Методические особенности исследования устойчивости комплексов стронция в сульфатных растворах подробно изложены в работе [301] и сводились к следующему. В качестве радиоактивной метки авторы использовали равновесную генетическую пару радиохимически чистых радионуклидов Sr-90, Y-90 без носителя. Ультрафильтрацию растворов Sr, Y-90 проводили



**Рис.3.16.** Изотермы ионного обмена Sr-90 на катионите КУ-2(Н) и ВП-3П(SO<sub>4</sub>) в 0,1 моль/л НСl при 298 К, [301].

Точки - экспериментальные данные, линии - расчет по (3.59,3.65).

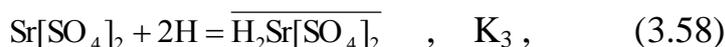
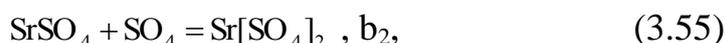
на ядерных фильтрах (производство ОИЯИ, г.Дубна) с размером пор 0,1 мкм, центрифугирование, - при скорости вращения ротора  $10^4$  1/сек на микро-центрифуге *Туре 317а, 320* за время 15 мин, что позволяло регистрировать коллоидные агрегаты сульфата стронция с радиусом более 5 нм [9]. Изотермы сорбции получали методом ограниченного объема используя в качестве сорбентов катионит КУ2 в Н-форме и анионит ВП-3П в  $SO_4^-$  форме с размером зерен 0,20-0,30 мм. Процедура подготовки ионитов не отличалась от стандартной [282]. Методика проведения экспериментов по сорбции была аналогична приведенной в работе [307], измерение удельной активности аликвот 0,1 мкл растворов Sr-90 проводили на пересчетном приборе и установкой УМФ-1500м с  $\gamma$ -счетчиком после 10-суточной выдержки всех препаратов до установления радиоактивного равновесия в цепочке  $^{90}Sr-^{90}Y$ . Тонкослойная хроматография аликот раствора Sr-90 выполнялась по методике, изложенной в главе 2.

В результате измерения удельной активности исходных и равновесных растворов после ионного обмена вычисляли долю сорбированного стронция,  $S$ , и анализировали зависимость брутто-коэффициента распределения ( $K_d$ , мл/г) от равновесной концентрации сульфата натрия,  $C(SO_4)$ , моль/л, используя соотношения для изотерм сорбции в области Генри:

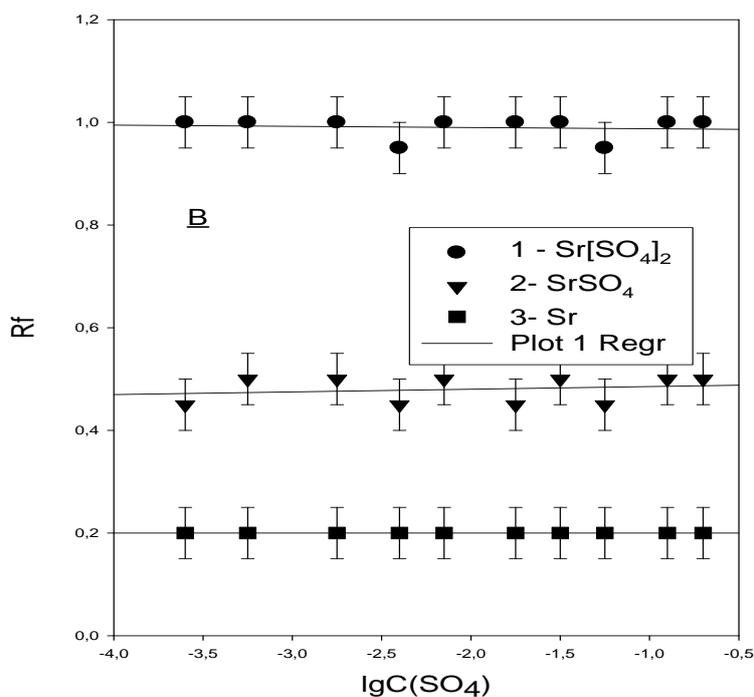
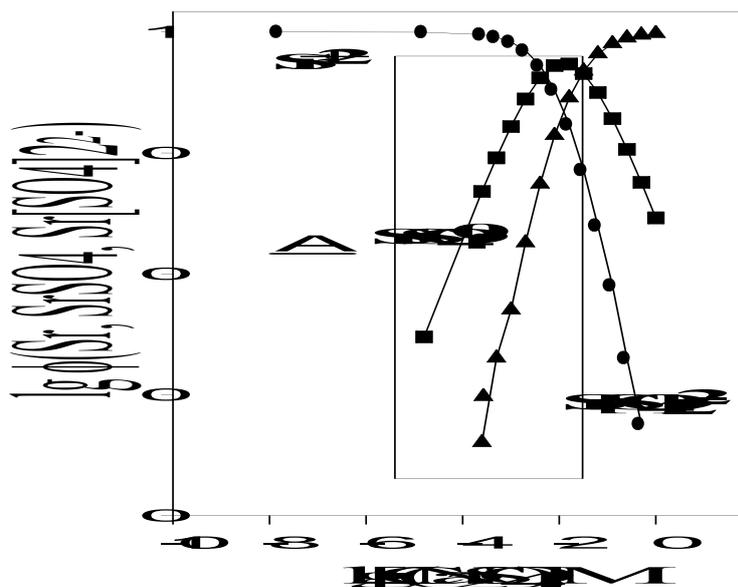
$$\varepsilon = \frac{S}{1-S}, \quad K_d = \frac{\varepsilon}{[m]}, \quad (3.53)$$

$\varepsilon$  — брутто-сорбционное отношение,  $[m]$  — отношение массы ионита (г), к объему раствора с сорбатом (мл) [8]. Аналогично величине  $S$  вычисляли долю Sr-90, удерживаемого при фильтрации  $D$  и отделяемого центрифугированием  $R$ .

Характер зависимости  $K_d$  от концентрации сульфата натрия,  $C(\text{SO}_4)$ , при ионообменной сорбции  $\text{Sr}(\text{II})$  как на катионите, так и на анионите, рис.3.16., позволил установить, что в исследуемом диапазоне концентраций сульфат-иона в жидкой фазы, ионы стронция образует ионно-молекулярные частицы  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{SrSO}_4^0$  и анионы  $\text{Sr}[\text{SO}_4]_2^{2-}$ . Анионный комплекс такого состава известен для ряда щелочноземельных элементов [237,307]. Поскольку данные экспериментов по ультрафильтрации и центрифугированию показали отсутствие контролируемых коллоидных форм Sr-90 в исследуемом растворе ( $D = 0$ ,  $R = 0$ ), то была рассмотрена модель вероятных гетерогенных химических равновесий, включавшая ионообменное взаимодействие с ионитами всех предполагаемых в растворе ионно-молекулярных форм стронция. Реакции катионного обмена анализировали в виде следующей системы равновесий (заряды ионов для упрощения записи опущены):



где  $b_{1,2}$  - концентрационные константы образования комплексов стронция,  $K_{1-3}$  - гетерогенные концентрационные константы обмена, уравнение (3.56), или молекулярной сорбции, уравнения (3.57,3.58). Выбор состава сорбированного анионного комплекса по реакции (3.58),  $\text{H}_2\text{Sr}[\text{SO}_4]_2$ , связан с тем, что комплекс такого состава известен для аналога  $\text{Sr}^{2+}$  по Периодической системе -  $\text{Ba}^{2+}$  [308], и исключать его из рассмотрения было не целесообразно.



**Рис.3.17.** Диаграмма соотношения долей ионных форм стронция в сульфатных растворах ( $\phi$ ) при постоянной ионной силе 0,25 моль/л (А) и ТСХ  $^{90}\text{Sr}$  на бумаге FN2: подвижная фаза - раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$  с  $\text{pH}=2$ ; неподвижная фаза - 5%ТОФО в толуоле (В).  $T=298\text{ K}$  [301].

Рамкой выделен диапазон концентраций сульфат-ионов, характерный для поверхностных вод

В соответствии с уравнениями реакций (3.54-3.58) выражение для брутто-коэффициента распределения  $K_d$  принимает вид [301]:

$$K_d = \frac{a + b[SO_4] + c[SO_4]^2}{1 + d[SO_4] + e[SO_4]^2}, \quad \text{мл/г}, \quad (3.59)$$

где  $a = K_1 G_k / C_H^2$ ,  $b = K_2 b_1$ ,  $c = b_1 b_2 K_3 C_H^2$ ,  $d = b_1$ ,  $e = b_1 b_2$ ;  $[SO_4]$  - равновесная концентрация сульфат-ионов в растворе, моль/л,  $G_k$  - полная статическая обменная емкость катионита, моль/г,  $C_H$  - равновесная концентрация ионов водорода в растворе, моль/л.

Регрессионный анализ данных сорбции Sr-90 катионитом, рис.3.16, после логарифмического преобразования уравнения (3.59) в координатах “ $\lg K_d - \lg [SO_4]$ ” проводили нелинейным методом наименьших квадратов, используя для получения физически значимых величин подстановку квадратов коэффициентов уравнения (3.59). Получены значения коэффициентов (доверительная вероятность 95%, коэффициент корреляции - 0,999)

$$a = (61,80 \pm 1,60)^2 \text{ л/кг}, \quad (3.60)$$

$$b = (58,30 \pm 27,60)^2 \text{ л}^2/(\text{кг.моль}),$$

$$c = 0, \quad d = (5,26 \pm 1,10)^2 \text{ л/моль},$$

$$e = (30,20 \pm 4,60)^2 \text{ л}^2/(\text{моль}^2),$$

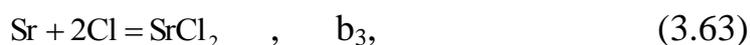
В соответствии с (3.59) были вычислены концентрационные константы для ионной силы 0,1 М HCl:  $\lg b_1 = \lg d = 1,44 \pm 0,20$  л/моль,  $\lg b_2 = \lg(e/d) = 1,52 \pm 0,10$  л/моль. Применив уравнение Дэвиса [237,232] к значениям констант для ионной силы  $\mu$  в форме

$$\lg b_\mu = \lg b_0 + \Delta z^2 0,51 \left( \frac{\mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} - 0,3\mu \right), \quad (3.61)$$

получили термодинамические значения для нулевой ионной силы  $\square \square \lg b_{10} = 2,30 \pm 0,20$ ,  $\lg b_{20} = 1,52 \pm 0,10$ ,  $T=289$  К. Величина  $\lg b_{10}$  равна в пределах погрешности значению константы образования молекулярного комплекса стронция  $SrSO_4^0$ , 2,55 в [237], что

служит дополнительным подтверждением достоверности оценки константы устойчивости  $\lg b_{20}$ . Анионный комплекс  $\text{Sr}[\text{SO}_4]_2^{2-}$  найден несорбирующимся,  $c = 0$ . Результаты ТСХ подтвердили наличие в исследуемом диапазоне составов раствора трех комплексных форм стронция с разной подвижностью, предположительный химический состав которых показан на рис.3.17В.

Для проверки правильности сделанных заключений была проведена серия ионообменных экспериментов на винилпиридиновом сильноосновном анионите ВП-3П в  $\text{SO}_4$  - форме, рис.3.16, по следующей модели. Помимо реакций (3.54, 3.55, 3.57) в [301,310] были рассмотрены равновесия:



поскольку образование ионных ассоциатов  $\text{Sr}^{2+}$  с хлорид-ионами не противоречит данным [7]. Регрессионный анализ модели сорбции молекулярных и анионной форм стронция выполняли на основе изотермы [311]

$$K_d = \frac{a + b[\text{SO}_4]}{c + \left(\frac{b_1}{[\text{Cl}]^2}\right)[\text{SO}_4] + \left(\frac{b_1 b_2}{[\text{Cl}]^2}\right)[\text{SO}_4]^2}, \quad (3.65)$$

где  $a = K_4$ ,  $b = (K_2 b_1 + K_4 G_A b_1 b_2) / (b_3 [\text{Cl}]^2)$ ,  $c = b_3$ ,  $G_A$  - полная обменная емкость анионита. В уравнении (3.65) использованы значения констант  $b_1$ ,  $b_2$ , вычисленные по результатам эксперимента с катионитом.

Регрессионный анализ (3.65) нелинейным методом наименьших квадратов в координатах “ $\lg K_d - \lg C[\text{SO}_4]$ ” показал, что данные по катионному и анионному обмену с высокой степенью точности

согласуются между собой: стандартная погрешность уравнения регрессии 0,005 лог. ед. Kd [301,311],

$$a = (0,82 \pm 0,08)^2, \text{ моль.моль/}(\text{кг.л}),$$

(3.66)

$$b = (112,8 \pm 3,0)^2, \text{ моль/кг},$$

$$c = (0,17 \pm 0,03)^2, \text{ л}^2/(\text{моль}^2),$$

коэффициент корреляции 0,990 при доверительной вероятности 95%. Значимое отличие коэффициента  $a$  по (3.65, 3.66) от нуля указывает на образование стронцием ионной пары с хлорид-ионами, для которой расчет по (3.61) дает  $\lg b_3 = -0,39 \pm 0,04$ ,  $\lg b_{30} = -1,0 \pm 0,1$ ,  $T = 289 \text{ К}$ .

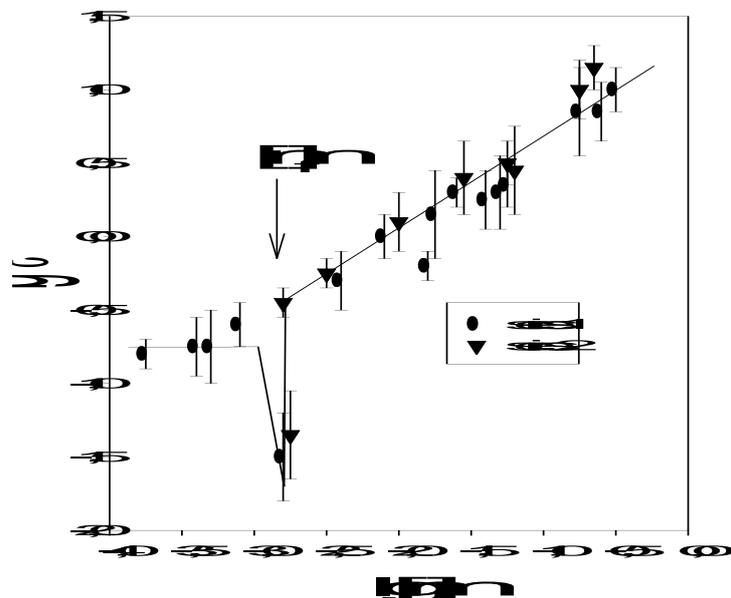
Таким образом, результаты исследования сульфатных растворов стронция(II) говорят об образовании ионно-молекулярных частиц  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{SrSO}_4^0$ ,  $\text{Sr}[\text{SO}_4]_2^{2-}$ , а в присутствии значительных количеств хлорид-ионов и ионной пары  $\text{SrCl}_2$ . Этот вывод согласуется с экспериментальными данными, полученными при исследовании сорбционного поведения Sr-90 в пресных водах в присутствии сульфат-ионов [309].

На рис.3.17. приведена диаграмма изменения мольных долей ионных форм стронция, рассчитанная по найденным нами величинам констант устойчивости  $b_{10}$ ,  $b_{20}$  сульфатных комплексов стронция. Из диаграммы видно (рамка), что диапазон геохимически актуальных концентраций сульфат-ионов от 0,8 до 2100 мг/л ( $8,3 \cdot 10^{-6}$  до  $2,1 \cdot 10^{-2}$ ) моль/л охватывает составы основных рек, озер, грунтовые воды и морскую воду [299, 243, 306], определяя изменение мольных долей  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{SrSO}_4^0$  и  $\text{Sr}[\text{SO}_4]_2^{2-}$  в интервале от 5% до 95%. Условно можно выделить границу преобладания  $\text{Sr}^{2+}$  при концентрации свободного сульфата  $C[\text{SO}_4] < 8 \text{ мг/л}$ ,  $\text{SrSO}_4^0$  при  $8 < C[\text{SO}_4] < 80 \text{ мг/л}$  и  $\text{Sr}[\text{SO}_4]_2^{2-}$  для области  $C[\text{SO}_4] > 80 \text{ мг/л}$ . Из

этого следует, что если в слабо минерализованных пресных водах озер и рек преимущественно могут преобладать ионы  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{SrSO}_4^0$  (без учета равновесий с карбонат- и бикарбонат-ионами, гуминовыми и фульвокислотами), то в морской воде и в грунтовых водах основными формами переноса стронция становятся  $\text{SrSO}_4^0$  и  $\text{Sr}[\text{SO}_4]_2^{2-}$ , рис.3.17. В таком случае сезонные колебания их состава, вызванные паводком и интенсивными окислительно - восстановительными процессами при участии органических форм серы должны увеличивать подвижность  $\text{Sr}(\text{II})$  и  $\text{Sr-90}$ . Ожидаемая корреляция между содержанием  $\text{Sr-90}$  и  $\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}$  - ионов в грунтовых водах действительно наблюдается как в модельных растворах [149], так и в реальных экосистемах [309]. Изменение ионного состояния стронция имеет большое значение при выборе эффективных методов концентрирования  $\text{Sr-90}$ . Сделанные выше выводы показывают, что для достижения максимального выхода  $\text{Sr-90}$  в измеряемый образец при его сорбционном концентрировании целесообразно либо изменять состав анализируемой пробы воды относительно сульфат - ионов [310], либо использовать сорбенты, селективные как к катионным, так к молекулярным и анионным формам сульфатных комплексов стронция.

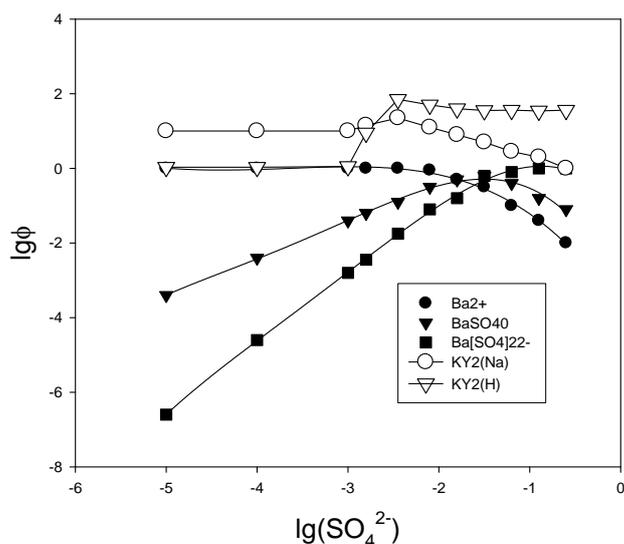
Анализ сорбционной модели неоднородного сорбата, в рамках которой допускается наличие в системе неравновесного истинно коллоидного состояния данного микрокомпонента предполагает, что если физическая адсорбция коллоидных частиц невозможна и извлечение микрокомпонента сорбентом происходит по ионообменному механизму, эволюция такой системы к состоянию равновесия связана с фазовым переходом коллоидное состояние - ионно-молекулярное состояние и не может быть описана изотермой

одного вида в широком диапазоне концентраций микрокомпонента в растворе [311].



**Рис.3.18.** Пример сложного профиля изотермы сорбции  $^{133}\text{Ba}$  натриевой формой катионита KY2 в системе  $\text{BaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , пересыщенной относительно сульфата бария [307, 311].

сорбция Ba-133 катионитами из пересыщенных растворов  $\text{BaSO}_4$



**Рис.3.19.** Изотермы ионного обмена бария катионитом в Na- и H-формах и диаграмма состояния ионных форм бария, по данным [307,311].

Для большого числа известных сорбционных систем характерно самопроизвольное возникновение истинно коллоидного состояния микрокомпонента. Поэтому экспериментальная проверка рассмотренной модели сорбции микрокомпонента в присутствии его неравновесного истинного коллоида, изучение реакционной способности этого типа ионно-коллоидных систем в воспроизводимых условиях представляет самостоятельный научный интерес и открывает возможности определения как аналитического содержания микроэлемента в растворах сложного состава, так и химической идентификации отдельных форм его состояния с помощью метода распределения.

Примером сорбционного поведения следовых коллоидов негидролитической природы может служить система  $^{133}\text{BaCl}_2$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  - катионит КУ-2 в солевой и водородной формах в растворах, пересыщенных относительно фазы сульфата бария [307, 310]. Характерная форма изотерм сорбции Ва-133 в экспериментах с переменной массой ионита показывает (см. рис.3.18), что присутствие в исходном растворе фазы  $\text{BaSO}_4$ , образование которой термодинамически наиболее вероятно при достигаемой степени пересыщения, вызывает скачок брутто-сорбционного отношения  $\varepsilon$  с изменением  $[m]$ . Это согласуется со следствиями модели (3.26), однако область скачка сорбции имеет характерный V-образный вид. В области малых значений  $\varepsilon$  и  $[m]$  величина сорбционного отношения остается неизменной в нарушение закона Генри. Эксперименты с растворами, предварительно подвергнутыми дегазации и ультрафильтрации перед введением ионита показали, что основная масса коллоида сульфата бария, вызывающая скачок

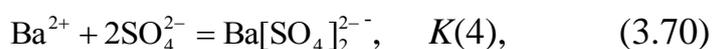
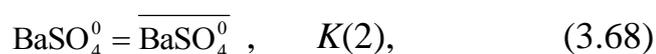
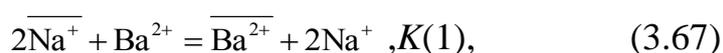
сорбции, локализована на внутренней поверхности стенок сосуда с сорбатом [307]. Как известно, принудительная дегазация раствора в процессе осаждения  $BaSO_4$  ускоряет возникновение центров кристаллизации и вызывает образование крупнокристаллического осадка [308], поэтому ультрафильтрация должна вести к отделению основной массы коллоидной фазы сульфата бария.

Отсутствие различий в характере изотерм, полученных до фильтрования и после него (рис.3.18, точки 1 и 2), а также соблюдение баланса массы бария с учетом его десорбции со стенок щелочным раствором трилона-Б подтверждают факт локализации фазы сульфата бария на поверхности раздела раствор – стенка реактора [303]. Форма изотермы распределения микроколичеств бария в системе, изучавшейся в посуде из полиэтилена подтверждает тот факт, что в области малых значений массы катионита (до значений  $[m]_f$ , отмеченных стрелкой на рис.3.18 и 3.20), изотерма не согласуется с законом Генри из-за отсутствия заметной растворимости поверхностной фазы сульфата бария. При этом доля крупных коллоидных частиц с размером более 5 нм в равновесном растворе сохраняется пренебрежимо малой (см. рис.3.20). С увеличением параметра  $[m]$  наблюдается сначала резкое падение величины сорбционного отношения при сорбции катионитом, которое сопровождается согласно данным ультрафильтрации переходом бария с поверхности стенок в раствор и накопление крупных коллоидных частиц в растворе, рис.3.20. Восходящая часть V-образной изотермы, связанной с неравновесным процессом физико-химического старения фазы сульфата бария (см. раздел 3.2), сменяется при больших  $[m]$  областью, в которой выполняется закон Генри ( $\partial \lg \varepsilon / \partial \lg [m] = 1$ ). Сорбция бария ионитом

сопровождается полной десорбции  $^{133}\text{Ba}$  с поверхности стенок и исчезновении коллоидных частиц в растворе [311].

Согласно данным ионного обмена  $^{133}\text{Ba}$  на Na-форме катионита в отсутствие пересыщения по сульфату бария, в области концентраций сульфата  $C(\text{SO}_4) > 0,1$  моль/л доминирует не сорбирующийся анионный комплекс бария [308, 311]. При этом составе жидкой фазы извлечение комплексов бария в фазу ионообменника возможно в форме ионного ассоциата  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{SO}_4]_2^0$ , причем выполняется следующее соотношение констант Генри ( $K$ ) для ионной подсистемы разносорбирующихся форм бария и катионита в Na-форме (рис.3.19):  $K(\text{BaSO}_4^0) > K(\text{Ba}^{2+}) \gg K(\text{Na}_2\text{Ba}[\text{SO}_4]_2^0)$ . Для водородной формы катионита несорбируемые комплексы бария себя не проявляют,  $K(\text{BaSO}_4^0) \approx K(\text{Na}_2\text{Ba}[\text{SO}_4]_2^0) > K(\text{Ba}^{2+})$ , что требует дальнейшего исследования механизма данного ионообменного процесса.

В разделе 3.2 и [311] показано, что поведение сорбционной системы в неравновесных пересыщенных растворах можно выразить системой гетерогенных реакций для катионита в солевой форме:



где константы  $K(1, 2)$  - характеризуют равновесия ионного обмена отдельных форм бария,  $K(3,4)$  - константы комплексообразования. Константа растворения коллоидной фазы сульфата бария  $K(5)$  отвечает стационарной (неравновесной) растворимости кристаллов сульфата бария в рамках определения истинных следовых

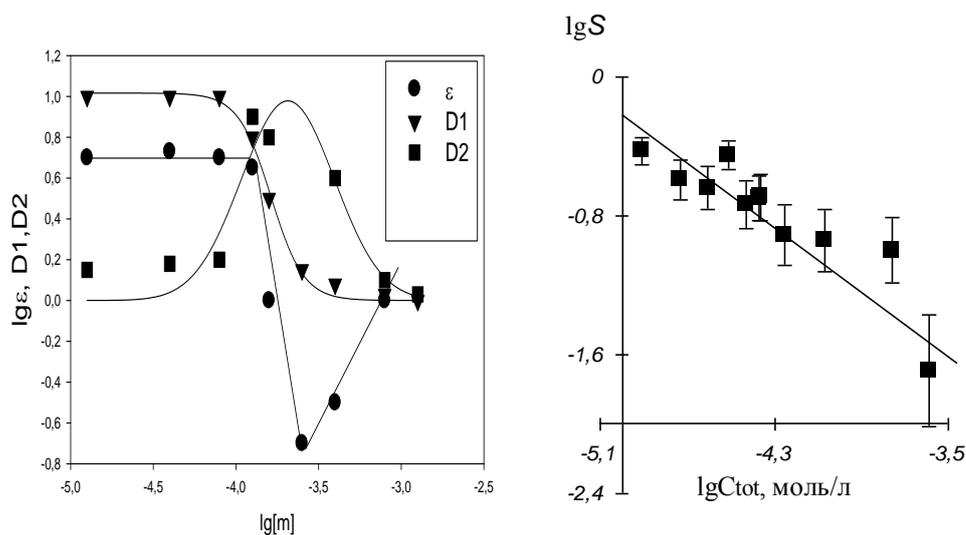
коллоидов [9]. Поэтому, изотерма сорбции микрокомпонента при наличии в сорбате формы труднорастворимого соединения должна включать в качестве независимой переменной величину исходной концентрации микрокомпонента (бария) в растворе  $C^{\text{tot}}$  [307, 311]. Поскольку этот фактор существенно усложняет регрессионный анализ экспериментальных данных, опыты с переменной концентрацией сульфата натрия проводили в условиях (см. рис.3.19), при которых реальное пересыщение относительно фазы  $\text{BaSO}_{4,\text{кр}}$  не достигалось (область изотермы Генри на рис.3.18). Это позволило выполнить полный анализ модели ионообменной сорбции (3.67) - (3.70) без учета неравновесной фазы сульфата бария на основе изотермы брутто-сорбции ионных форм:

$$\varepsilon = \frac{[m](K(1) + K(2)K(3)C(\text{SO}_4))}{(1 + K(3)C(\text{SO}_4) + K(4)C(\text{SO}_4)^2)} \quad (3.72)$$

Методом регрессионного анализа были получены следующие значения констант:  $K(1) = (8,1 \pm 2,6)10^2$ , мл/г,  $K(2) = (1,5 \pm 1,0)10^3$  мл/г,  $K(3) = (53,0 \pm 0,1)$  л/моль,  $K(4) = (1,24 \pm 0,02)10$  л/моль при доверительной вероятности 0.90 и среднеквадратическом отклонении расчетных и опытных данных 1,8 ед.  $\varepsilon$  [311].

Условия комплексообразования ионов бария с сульфат-ионами мало изучены. Отмечается [308], что серная кислота частично растворяет осадок сульфата бария с образованием соединения  $\text{H}_2[\text{Ba}(\text{SO}_4)_2]$ . В работе [237] приведены константы устойчивости комплексов  $\text{BaSO}_4^0$  при ионной силе  $\mu=0$  и  $\text{Ba}[\text{SO}_4]_2^{2-}$  для  $\mu=1$ . Для проверки согласованности этих данных для  $\text{Ba}(\text{II})$  с массивом данных для остальных s-элементов [237], был использован метод сравнительного анализа устойчивости комплексов в форме электронейтральной стехиометрической смеси ионов [311],

согласно которому, термодинамическая устойчивость комплексов  $ML_i^{(z-qi)}$  с изоэлектронными центральными катионами  $M^{z+}$  и



**Рис.3.20.** Сорбции  $^{133}\text{Ba}$  ионом КУ2(Na) при  $C^{\text{tot}} = 3,65 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $\text{pH}=4.5$ ,  $C(\text{SO}_4)=0,50$  моль/л, 298К; D1, D2 -доля  $^{133}\text{Ba}$ , сорбированного стенкой пробирки из полиэтилена, удаляемого при ультрафильтрации. Время эксперимента – 1.5 ч, 298К [307].

**Рис.3.21.** Изотерма сорбции Ba(II) катионитом в Na-форме.  $C(\text{SO}_4) = 0,25$  моль/л,  $\text{pH}=1.5$ ;  $[m]=5 \cdot 10^{-4}$  г/мл; экспозиция - 48 ч; 298К [307,311].

лигандом  $L^{q-} = SO_4^{2-}$  в водных растворах может быть выражена в виде функции:

$$P(\sigma) \equiv (\Delta_f G_{ML(z-ql)} \pm (z-ql)\Delta_f G_{OH}) / mzq\sigma = a + b\sigma, \quad (3.73)$$

где  $\Delta_f G_{ML(z-ql)}$ ,  $\Delta_f G_{OH}$  - свободные энергии Гиббса образования ионов в водном растворе, кДж/моль;  $m$  - число термодинамических компонентов в формуле комплекса;  $\sigma = 1/(R_M + R_L)$ ,  $R_{M,L}$  - ионные радиусы по Шеннону и Превиту для координационного числа 6. В сульфатных комплексах центральный атом координирован с сульфатными группировками через кислород [312], поэтому в расчетах  $R_L = R_{O_2-} = 1.40 \text{ \AA}$ ,  $a$ ,  $b$  - постоянные размерности. Сумма в скобках характеризует полную энергию образования стехиометрической смеси ионов в равновесном растворе. Как показано в [311] для катионов  $s$ -элементов Ia-группы уравнение (3.73) выполняется с высокой точностью. В IIa - группе элементов регрессионный анализ, с учетом табличной величины константы устойчивости комплекса  $BaSO_4^0$  [237], дает стандартную погрешность определения  $\pm 0.38$  ед.  $P(\sigma)$ ,  $a = (-44,54 \pm 1,17)$  кДжА/моль,  $b = (57,33 \pm 2,64)$  кДж  $\text{\AA}^2$ /моль при доверительной вероятности 95% и коэффициенте корреляции 0,997. Таким образом, данные [237] для сульфатных комплексов бария согласуются как между собой, так и со всей совокупностью значений констант устойчивости комплексов других  $s$ -элементов.

Сравнивая значения логарифмов найденных экспериментальных констант устойчивости комплексов бария  $K_3$ , приведенных к нулевой ионной силе по [237,232], и табличных  $K_T$

значений констант рассмотренных реакций (для  $K(3)$  величина  $\lg K_s = 1,72 \pm 0,01$ ,  $\lg K_r = 2,70$  [40]; для  $K(4)$  величина  $\lg K_s = 3,09 \pm 0,01$  и  $\lg K_r = 1,28$  [303]) можно видеть, что рассматриваемая система характеризуется ионно-молекулярным состоянием разносорбирующихся форм бария, далеким от термодинамического равновесия [311]. Это выражается в более высоком (по сравнению с равновесным) значением устойчивости комплекса  $\text{Ba}[\text{SO}_4]_2^{2-}$  и повышенной растворимостью сульфата бария, что находится в согласии с выводом о физико-химическом старении фазы сульфата бария и приводит к необходимости создавать значительное пересыщение в растворе в сравнении с тем, которое следует из величины произведения растворимости кристаллического осадка сульфата бария  $[\text{Ba}][\text{SO}_4] = 2 \cdot 10^{-10}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup> [237]. Отсутствие термодинамического равновесия в системе после достижения эмпирического сорбционного равновесия в присутствии фазы  $\text{BaSO}_4$  в исходном растворе следует из формы изотерм сорбции <sup>133</sup>Ba катионитом рис.3.18, 3.20 [286,287].

Ионообменное поведение микроколичеств  $\text{Ba(II)}$  показывает, что при малых массах катионита сорбционный процесс протекает в условиях постоянной концентрации ионных форм бария в жидкой фазе преимущественно за счет растворения фазы сульфата бария, локализованной на поверхности стенок посуды. По данным масс-спектрометрии поверхности стенок, состав этой фазы отвечает формуле  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{SO}_4]_2$ , [303, 311], причем двойные соли аналогичного состава известны для систем с  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  [313]. В области масс, отвечающих условию  $[m] < [m]_f$  по изотерма (3.72) неприменима для описания брутто-сорбции в связи с участием фазы сульфата бария в гетерогенных равновесиях с сорбатом. Поэтому необходимо использовать более общее соотношение (3.17):

$$\bar{\varepsilon} = \frac{M_c}{M^{\text{tot}} - M_c}, \quad (3.74)$$

где  $M_c$  - масса всех сорбированных катионитом форм бария,  $M^{\text{tot}} = C^{\text{tot}}V$  - общая масса бария в системе. Это уравнение для величины брутто-сорбции бария катионитом в присутствии фазы труднорастворимого соединения приводит к следующему выражению [311]:

$$\frac{1}{S} = \frac{C^{\text{tot}}}{\left\{ [m] \left( K(1)C_{\text{SO}_4} / K(3) + K(2)K(5) \right) \right\}}. \quad (3.75)$$

Согласно этому уравнению, логарифмически - линейная зависимость между величиной сорбции и аналитической концентрацией бария в исходном растворе

$$\left( \frac{\partial \lg S}{\partial \lg C^{\text{tot}}} \right)_{T, \mu} = -1. \quad (3.76)$$

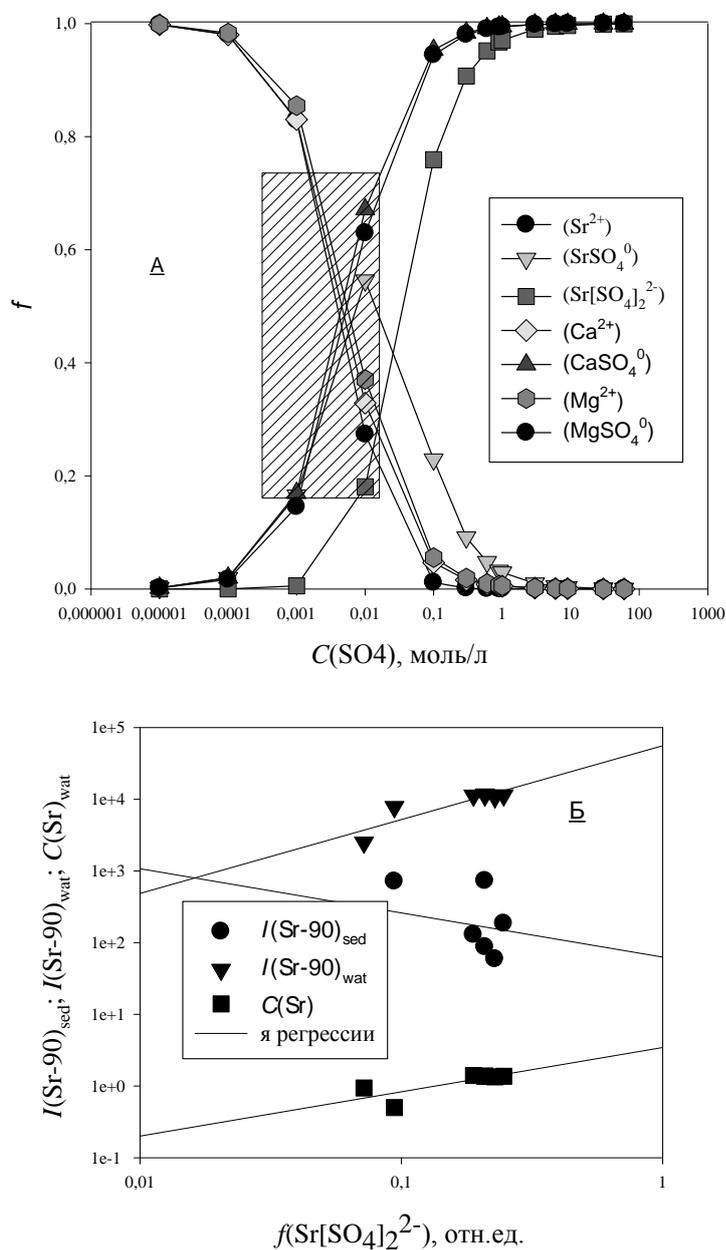
должна наблюдаться не зависимо от того, относится константа  $K(5)$  к равновесному, или стационарному гетерогенному процессу при заданной ионной силы раствора, температуре, концентрации сульфата. Единственным условием соблюдения следствия (3.76) в сорбционном процессе является сохранение осадком сульфата бария признаков фазы. Как видно из рис.3.21, при малых значениях  $[m] < [m]_f$  поведение сорбционной системы с участием поверхностной и объемной фаз сульфата бария согласуется с уравнением (3.75). Регрессионный анализ этой изотермы дает доверительный интервал для величины производной  $\partial \lg S / \partial \lg C^{\text{tot}} = 1.16 \pm 0.47$ , куда с доверительной вероятностью 95% попадает теоретическое значение (3.76). Сходный характер изотермы ионообменной сорбции можно наблюдать и для системы без катионита, когда роль сорбента выполняют стенки посуды [303].

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что на уровне микроколичеств соединения бария в сульфатных растворах представлены гетерогенной подсистемой форм поверхностного двойного сульфата  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{SO}_4]_2$  и объемного коллоида  $\text{BaSO}_4$  а также гомогенной подсистемой ионов и молекул  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{BaSO}_4^0$ ,  $\text{Ba}[\text{SO}_4]_2^{2-}$ . В данной системе выполняются формальные признаки сорбционного поведения неравновесных истинных следовых коллоидов, воспроизводится зависимость между аналитической концентрацией микрокомпонента в исходном растворе и величиной сорбции (3.70) - (3.71).

### **3.3.3. Физико-химическое состояния Sr-90 и сопутствующих техногенных радионуклидов в промышленных водоемах В-4, В-10 и В-11 ПО «Маяк».**

В разделе 3.2 проведен анализ модели сорбционного поведение микрокомпонента - гидролизующегося катиона по отношению к катиониту в водородной форме в условиях частичного образования им собственной коллоидной фазы гидроксида. Показано, что физико-химическое старение коллоидной фазы, выражающееся в уменьшении ее растворимости со временем выдержки системы "раствор микрокомпонента - коллоид - сорбент", приводит к характерному изменению профиля изотермы сорбции в точке образование насыщенного раствора относительно коллоидной гидроксидной фазы. В этой области составов раствора старение коллоидной фазы вызывает резкое уменьшение брутто-коэффициента распределения данного микрокомпонента по отношению к сорбенту (катиониту в водородной форме) вследствие самопроизвольного выделения несорбирующейся физико-химической формы неравновесного коллоидного гидроксида.

Обсуждаемая модель представляла собой попытку проанализировать с единых позиций поведение сорбционной системы, в которой устанавливается термодинамическое равновесие



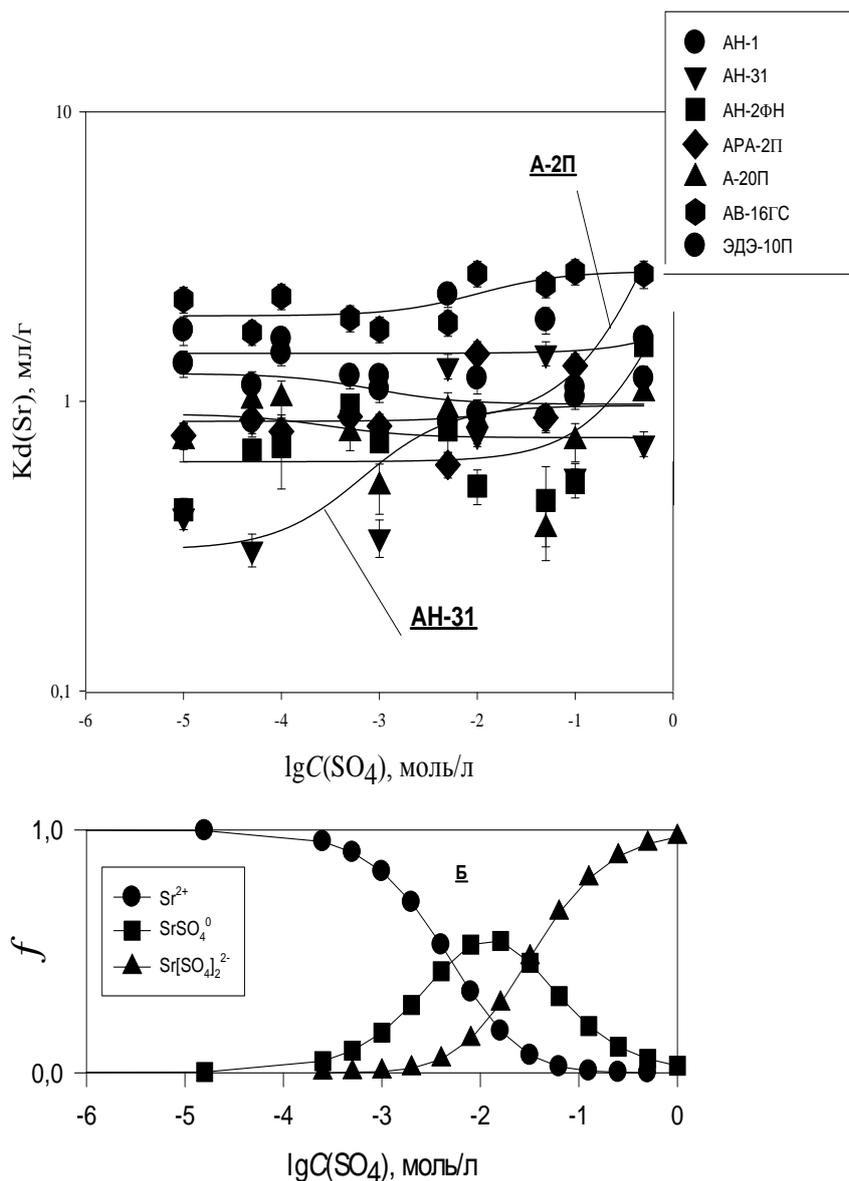
**Рис.3.22.** Распределение ( $f$ ) форм щелочноземельных элементов в растворе сульфата калия по данным расчета (А) и корреляция концентрации стронция ( $C(\text{Sr})$ , мг/л), Sr-90 в воде водоемов ( $I(\text{Sr-90})_{\text{wat}}$ , Бк/л), донных отложений ( $I(\text{Sr-90})_{\text{sed}}$ , Бк/г) по данным [20] с расчетной мольной долей анионного комплекса стронция ( $f(\text{Sr}[\text{SO}_4]_2^{2-})$ ) (Б).

Константы устойчивости:  $\lg \beta_1 = 2,23(\text{Mg}), 2,31(\text{Ca}), 2,30(\text{Sr}), \lg \beta_2 = 1,50(\text{Sr})$  для  $25^\circ\text{C}$  и ионной силы  $0,01$  моль/л  $\text{NaCl}$  [237,301]. В расчетах принято, что содержание сульфата в водоемах относится к свободному сульфат-иону.

в подсистеме "ионно-молекулярные формы микрокомпонента - сорбент" и отсутствует равновесие в подсистеме "ионно-молекулярные формы микрокомпонента – коллоидная форма". На примерах сорбционного поведения микроколичеств железа, плутония, бария нами показано, что следствия модели согласуются с сорбционным поведением ряда микрокомпонентов в лабораторных условиях [280]. Однако в силу больших времен релаксации при перекристаллизации разбавленных коллоидов наиболее яркое проявление процессов физико-химического старения таких растворов может ожидать в условиях развития сорбционных процессов в природных гидрохимических систем "речная/озерная вода - донные отложения" [291].

В целях проверки обсуждаемой модели был выполнен анализ известных экспериментальных данных, описывающих сорбционное распределение ряда стабильных и радиоактивных элементов в системе "природная водная фаза - донные отложения" [11,291,314-319], для которых физико-химическое состояние отвечает условию сосуществования ионно-молекулярной и коллоидной форм сорбируемых микрокомпонентов [323]. Способ описания сорбционных равновесий, использованный в работе [323] подробно изложен в разделе 3.2. Термодинамическая информация, необходимая для расчетной оценки физико-химического состояния микрокомпонентов в условиях их комплексообразования и образования фаз труднорастворимых соединений взята из [235,237,301]. Эксперименты, необходимые для уточнения сорбционного поведения анионных комплексов стронция в

сульфатных растворах по отношению к органическим анионитам были проведены в условиях термостата (23 °С) с помощью радиоактивного метки Sr-90 (без носителя) методом



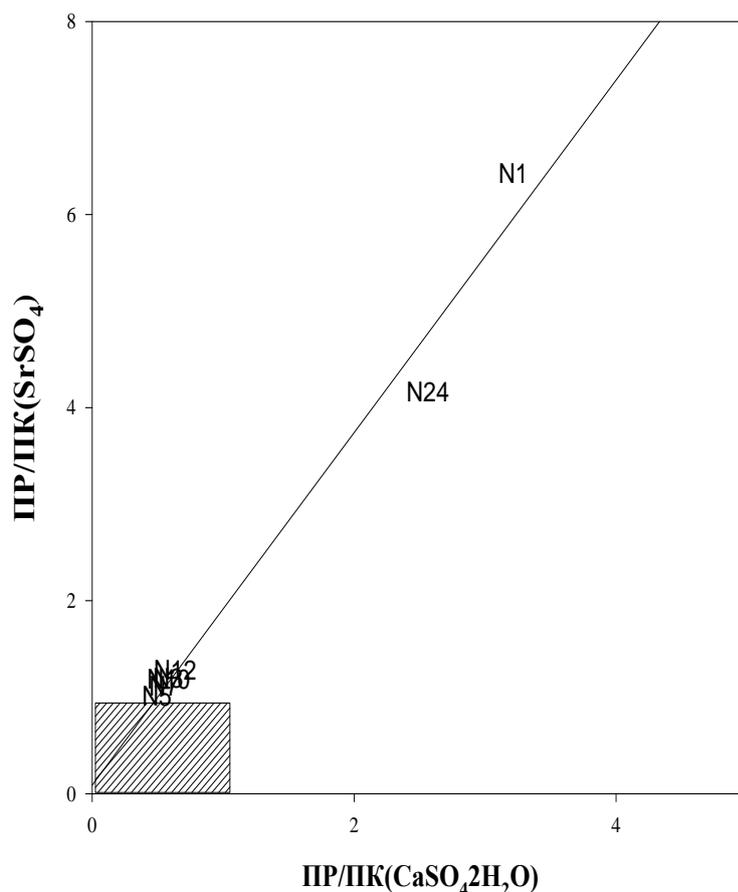
**Рис.3.23.** Изотермы сорбции Sr-90 анионитами АН-1, АН-31, АРА-2П, АРА-20П, ЭДЭ-10П, АН-2ФН и АВ-16ГС, (А) в сопоставлении с рассчитанным по [237,301] распределением ионных форм стронция ( $f$ ) в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на фоне  $\text{NaCl}$ , (Б).

Масса навесок воздушно-сухого ионита - 100-150 мг, объем раствора - 1,0 мл, концентрация хлорида натрия в растворе - 5,0 г/л, температура 23°С.

ограниченного объема [301,311]. В качестве сорбентов для извлечения анионных комплексов стронция были исследованы как сильноосновные аниониты в Cl-форме на основе стирола и дивинилбензола с активными группами  $\{-N^+(CH_3)_3\}$ , АРА-5П, АРА-20П, так и слабоосновные аниониты на основе эпоксиполиаминовой матрицы с активными группами  $\{=NH^+, \equiv N^+\}$  в Cl- или  $SO_4$ -формах, ЭДЭ-10П, АВ-16ГС, АН-1, АН-31. Поскольку в процессе ионного обмена наблюдалось заметное изменение объема внешнего раствора за счет необменного поглощения электролита и воды, при вычислении брутто-коэффициентов распределения стронция ( $K_d$ ) этот эффект учитывался в форме поправки на изменение начального объема водной фазы.

Предварительный анализ литературных данных, основным критерием которого был поиск геохимических характеристик пресноводных водоемов, указывающих на возможность возникновения пересыщения относительно труднорастворимых соединений микрокомпонентов с анионами солевого фона, позволил выделить данные [20,21, 317] как наиболее близкие поставленной задаче исследования. В этих работах приведена детальная характеристика ионного состава воды, донных отложений, содержание и распределение основных долгоживущих техногенных радионуклидов, стабильных изотопов и химических аналогов по фракциям взвесей, коллоидов и ионно-молекулярных форм в воде и донных отложениях ряда промышленных водоемов ПО "Маяк". Это позволило нам сопоставить модельные представления с

реальным сорбционным распределением стабильных изотопов и радионуклидов Sr-90 между водной и донной фазами в водоемах



**Рис.3.24.** Диаграммы растворимости минералов гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $r\text{ПК}=4,46(25^\circ\text{C})$ ) и целестина ( $\text{SrSO}_4$ ,  $r\text{ПК}=6,67(25^\circ\text{C})$ ) в условиях технических водоемов В-4, В-10, В-11 [20] в координатах ПК/ПК.

$$\text{ПК} = C(\text{Sr})C(\text{SO}_4), \text{ моль}^2/\text{л}^2; \quad \text{ПК} = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}], \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

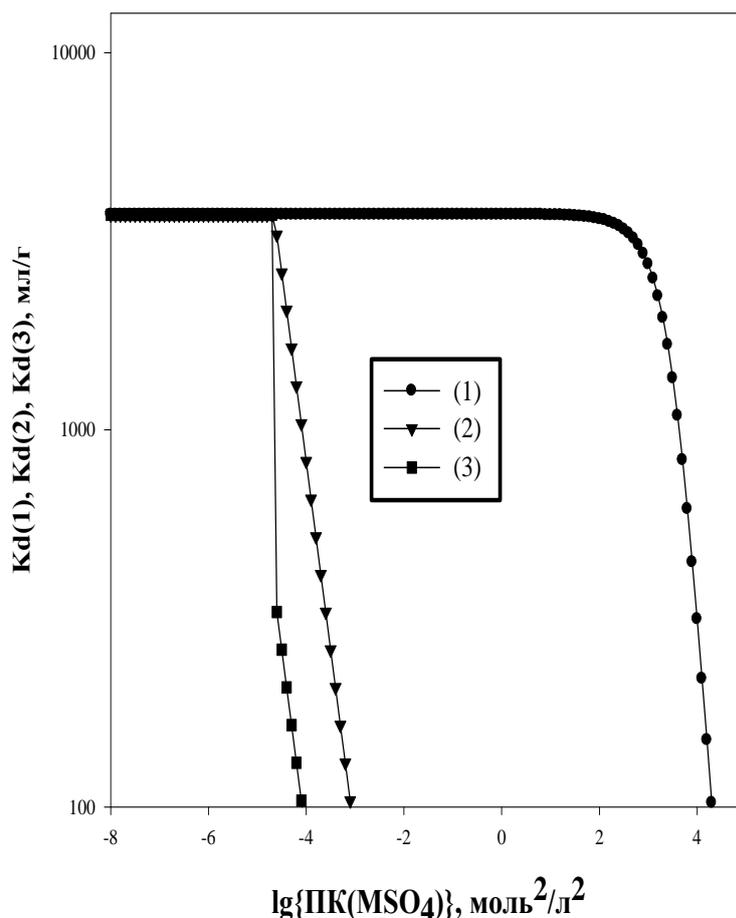
Символы течек - номера образцов по [20]. Рамкой ограничена область пересыщенных растворов для минералов. Уравнение регрессии:

$$Y = 0,0888 + 1,826X; \text{ коэффициент корреляции} = 0,978.$$

В-4, В-10 и В-11 [286], поскольку вода двух последних характеризуются значительно большей общей минерализацией на фоне высокой концентрации сульфата (до 1300 мг/л) и катионов щелочноземельных элементов, прежде всего Ca(II) (до 210 мг/л) и Sr(II) (до 1,4 мг/л) по сравнению с другими природными водоемами Челябинской области [286,298].

Результаты термодинамического анализа показывают [286], что равновесное ионное состояние щелочноземельных элементов во всех указанных водоемах при средней концентрации свободного сульфата (400 - 1300 мг/л), гидрокарбоната (<10 мг/л) и фторида (<0,36 мг/л) связано только с сульфат-ионами и характеризуется наличием катионной ( $M^{2+}$ ), молекулярной ( $MSO_4^0$ ), а в случае стронция и анионной ( $M[SO_4]_2^{2-}$ ) форм [310,306]. На рис.3.22.А приведена равновесная диаграмма области преобладания комплексов Mg(II), Ca(II), Sr(II) в растворе с ионной силой и содержанием сульфата, близкими к составу водоемов В-4, В-10 и В-11 по данным [286]. Как видно из данных рис.3.22, если весь сульфат-ион химически несвязан, в водоемах В-4 и В-11 при температуре 25 °С равновесная доля катионов должна составлять 50% (Mg, Ca), молекул 50% (Mg, Ca), 45%(Sr) и доля анионов 5%(Sr). В водоеме В-10 согласно расчета доля катионов составляет 30%(Mg, Ca), 20%(Sr) молекул 70% (Mg, Ca), 55%(Sr) и доля анионов 25%(Sr). Поскольку минералы, формирующие донные отложения проявляют катионообменные свойства, наблюдаемая положительная корреляция между удельной активностью Sr-90, его стабильных изотопов в воде водоемов и мольной долей анионного комплекса стронция и отрицательная корреляция в отношении

концентрации Sr-90 в донных отложениях качественно согласуются с результатами термодинамической оценки, рис.3.22.Б.



**Рис.3.25.** Результаты численного моделирования изменения коэффициента распределения  $Kd(1-3)$  микрокомпонента "M(II)" между водной фазой и катионитом в солевой форме в зависимости от произведения концентраций ПК труднорастворимого соединения состава  $MSO_4$  [323].

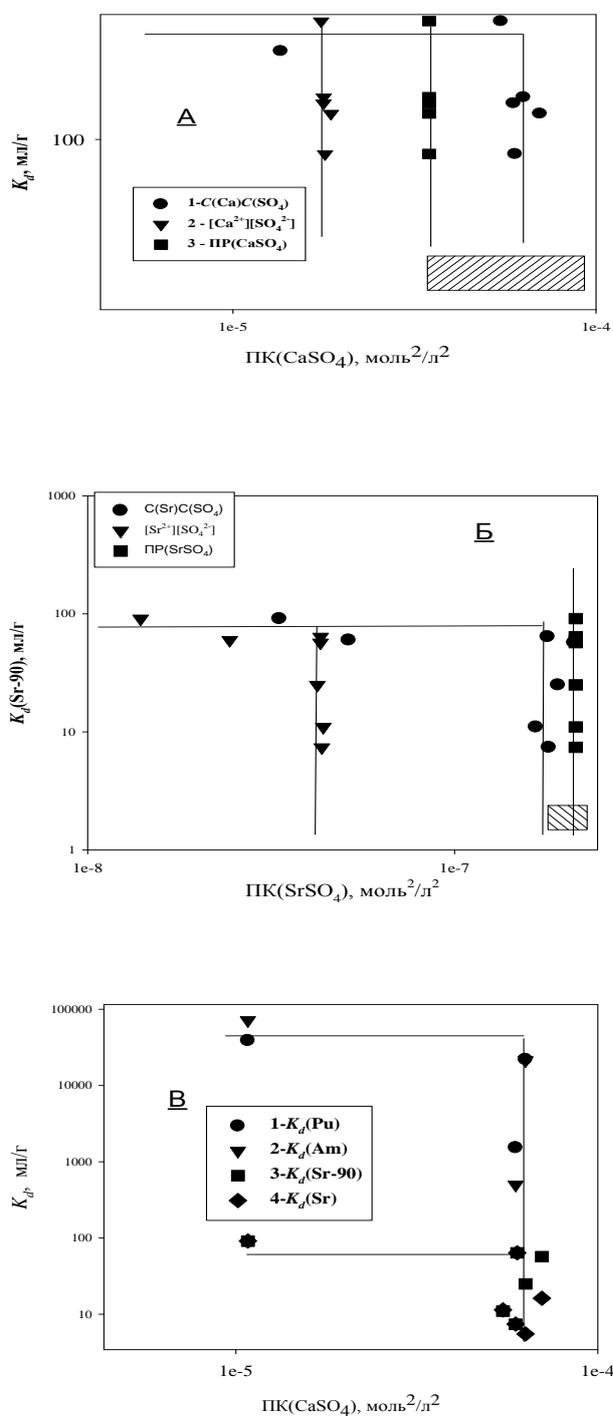
- (1) - образование коллоида  $MSO_4$  не учитывается;
- (2) - равновесный коллоид  $MSO_4$  с  $PP_1=10^{-4,67}$  ;
- (3) - неравновесный коллоид с  $PP_1$ ; при старении произведение растворимости уменьшается от  $PP_1$  до  $PP_2=10^{-6,67}$  .

С другой стороны, применение метода ионного обмена и электрофореза показывает, что независимо от места отбора проб воды все щелочноземельные элементы, включая Sr-90 проявляют свойства катионов [286,298]. Результаты термодинамического расчета не противоречат этим данным если предположить, что ионообменная техника не позволяет однозначно разделить катионную, нейтральную и анионную составляющую сульфатных комплексов щелочноземельных элементов, либо если в рассматриваемых природных водоемах концентрации свободных сульфат-ионов значительно ниже аналитического содержания общей сульфатной серы.

Согласно полученным ранее данным по взаимодействию индикаторных количеств стронция с ионитами в сульфатных растворах (см. рис.3.16), сильнокислотные катиониты (КУ2) способны извлекать как катионы  $M^{2+}$ , так и молекулы  $MSO_4^0$ , тогда как сильноосновные аниониты (ВП-2П) реагируют с анионом  $M[SO_4]_2^{2-}$  и молекулярной формой [301]. Коэффициент распределения для катионной и молекулярной форм стронция на катионите  $K_d > 10^3$  мл/г, а комплексных анионов стронция на анионите  $K_d < 1$  мл/г. С целью проверки возможности применения традиционных анионитов для определения анионных сульфатных форм щелочноземельных элементов в водных растворах нами была экспериментально исследована зависимость коэффициента распределения микроколичеств Sr(II) от ионного состава сульфатного раствора для широкого спектра анионитов. На рис.3.23. приведены изотермы сорбции Sr-90 анионитами АН-1, АН-31, АРА-2П, АРА-20П, ЭДЭ-10П, АН-2ФН и АВ-16ГС в

сравнении с рассчитанным по [301] распределением ионных форм стронция в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на фоне  $\text{NaCl}$ . Характер изменения брутто-коэффициента распределения с концентрацией сульфата позволяет разделить иониты на три группы: 1 -  $K_d$  не зависит от концентрации (АН-1); 2 -  $K_d$  уменьшается с ростом концентрации (АРА-20П, ЭДЭ-10П); 3 -  $K_d$  увеличивается с ростом концентрации сульфата (АН-31, АН-2ФН, АВ-16ГС, АРА-2П). Иониты последней группы формально могут быть использованы для извлечения преимущественно анионных сульфатных комплексов стронция, однако все они, как и смола ВП-3П обладают относительно небольшими коэффициентами распределения по отношению к  $\text{Sr}[\text{SO}_4]_2^{2-}$  ( $K_d < 3$  мл/г). Этот вывод подтверждают данные по ионообменной сорбции Sr-90 из сульфатных растворов ионитам Дауэкс-50x8 и Дауэкс-1x8 [320]. Следовательно, наличие проскока при хроматографическом отделении сульфатных анионных форм стронция не говорит об их отсутствии, а удержание основной массы ионных форм на катионите не противоречит возможности присутствия и катионных и молекулярных комплексов стронция (и более легких щелочноземельных катионов) в исследуемом образце воды. Поэтому тот факт, что по данным катионного обмена анионная форма Sr-90, Ca(II) и Mg(II) в водоемах отсутствует, а суммарное содержание катионной и нейтральной формы близко к 100% [298] показывает, что химическое состояние этих ионов в воде не соответствует расчетному при принятом содержании свободного сульфата. Характер изменения удельной активности и концентрации стронция в воде и донных отложениях [20], рис.3.22Б, распределение радионуклидов и стабильных изотопов щелочноземельных элементов между катионной, анионной и

молекулярной формами в фильтрованной воде [298] позволяют сделать вывод от том, что поведение стронция в водоемах



**Рис.3.26.**Соотношение  $K_d$  для Ca (А), Sr-90(Б), Pu, Am (В) в системе "вода - донные отложения" и величины ПК в водоемах В-4, В-10 и В-11 [20,21].  
 А, В -  $\text{ПК}(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ; Б -  $\text{ПК}(\text{SrSO}_4)$ ; штриховая рамка - область пересыщенных растворов.

обусловлено содержанием свободного сульфат-иона, но концентрация последнего значительно меньше аналитического содержания за счет химического связывания сульфата в неактивную для комплексообразования форму.

Такой вывод согласуется с результатами экспериментов по ультрафильтрации озерной воды технических водоемов, согласно которым в среднем до 20% щелочноземельных элементов в воде находятся в форме коллоидов и взвесей [286,298]. Сопоставление этого факта с установленным выше наличием связанной формы сульфат-ионов в воде позволяет заключить, что данное состояние определяется образованием труднорастворимых коллоидных сульфатов. С термодинамической точки зрения наиболее вероятной причиной коллоидообразования является возникновение в отдельных районах водоемов пересыщенных растворов относительно гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $p_{\text{PP}}=4,46(25^\circ\text{C})$ ) и целестина ( $\text{SrSO}_4$ ,  $p_{\text{PP}}=6,67(25^\circ\text{C})$ ). Анализ химического состава образцов NN 1, 3, 5, 7, 10, 12, 24 [286, табл.4] в форме диаграммы растворимости этих минералов в координатах ПР/ПК, где числитель и знаменатель соответственно произведение растворимости (ПР) и произведение аналитических концентраций металла и сульфата (ПК) в озерной воде показывает, что пересыщенные относительно  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворы возникают везде за исключением точек N1 (водоем В-4) и N24 (водоем В-11), рис.3.24 [323]. Рамка в левом нижнем углу рис.3.24 ограничивает область пересыщенных растворов, показывая что образование объемной равновесной фазы целестина ( $\text{SrSO}_4$ ) невозможно ни в одном из образцов. Однако учитывая возможности

совместной кристаллизации гипса и целестина [321], а также увеличения концентрации стабильного стронция и сульфата в результате сезонного колебания массы воды в водоемах, реакцию образования фазы коллоидного сульфата стронция нельзя исключать из рассмотрения вероятных сорбционных равновесий.

Тот факт, что физико-химическое состояние катионов Ca(II), и возможно Sr(II) в озерной воде водоемов В-4, В-10 и В-11 характеризуется частичным образование фазы сульфатов, позволяет свести анализ вариации коэффициента распределения кальция и стронция в системе "вода - донные отложения" [286] к рассмотрению химических взаимодействий в рамках обсуждавшейся в разделе 3.2 модели сорбции микрокомпонента при наличии ионных и коллоидных форм сорбата [286,287,323].

В соответствии с моделью [301,287,286] ионный обмен микроколичеств катионов щелочноземельного элемента "М" в системе "вода - донные отложения" определяется системой уравнений, подобных (3.54-3.57):



в которых катионная и молекулярная формы микрокомпонента принимаются сорбирующимися материалом донных отложений по механизму катионного обмена или молекулярной сорбции. Брутто-коэффициент распределения для случая сорбции ионных форм примет вид [301]

$$Kd(1) = \frac{a + b[SO_4]}{1 + c[SO_4] + d[SO_4]^2} \quad , \quad \text{мл/г} \quad (3.81)$$

где  $a=K_1G_k/G_{kat}^2$  (мл/г),  $b=K_2b_1$  (мл<sup>2</sup>/ммоль,г),  $c=b_1$ ,  $d=b_1b_2$ ;  $G_k$  - катионообменная емкость донных отложений, моль/кг. Типичная зависимость  $K(1)$  от концентрации сульфат-ионов в случае образования элементом "М" несорбируемого анионного комплекса приведена на рис.3.25( кривая 1). Для удобства сравнения равновесная концентрация сульфат-ионов  $[SO_4] \cong C(SO_4)$  выражена в виде произведения аналитических концентраций аниона и катиона  $PK=C(SO_4)C(M)$ , где  $C(M)$  - произвольная постоянная. Если анионный сульфатный комплекс не образуется (что справедливо для ионов кальция [306]) изотерма ионного обмена будет иметь аналогичную форму, если коэффициент распределения для молекул меньше чем для ионов или равен нулю, либо прямую без спадающей правой части.

С учетом термодинамической возможности пересыщения относительно равновесной фазы сульфата металла, реакции (3.77) - (3.80) необходимо дополнить уравнением равновесной растворимости сульфатного коллоида, например



Здесь уравнение для брутто-коэффициента распределения,  $Kd(2)$ , уже содержит параметры начальной аналитической концентрации микрокомпонента в системе  $C_M^{tot}$ , произведения растворимости ПР( $MSO_4$ ) и может быть выражено через состав раствора в виде

$$Kd(2) = \frac{Sum[\bar{M}]}{C_M^{tot} - Sum[\bar{M}]}, \quad Sum[\bar{M}] = \frac{ПР}{[SO_4]}(K_1 + K_2b[SO_4]), \quad (3.83)$$

где символ  $Sum$  относится к концентрации ионной и молекулярной форм микрокомпонента в фазе сорбента. Такая зависимость наблюдалась ранее при сорбции микроколичеств стронция катионитом в концентрированных карбонатных растворах, пересыщенных относительно фазы  $SrCO_3$ , рис.3.14 [298]. Изотерма

в этом случае не отличается по своему виду от рассмотренного ранее случая, рис.3.25, (кривая 2) однако уменьшение коэффициента распределения здесь вызвано накоплением в растворе несорбирующейся коллоидной формы микрокомпонента и может быть дополнительно проконтролировано методом ультрафильтрации.

Рассмотренный сценарий сорбционного процесса отвечает равновесному состоянию сорбционной системы. В случае, когда возникающая при пересыщении твердая фаза сульфата имеет неравновесный состав, структуру и распределение микрочастиц по размерам, ее переход в равновесное состояние (физико-химическое старение) формально означает уменьшение со временем величины ПР в (3.83) от некоторого эффективного значения к термодинамически равновесному значению. Если время старения неравновесной фазы сопоставимо с эмпирическим временем установления стационарного сорбционного состояния в рассматриваемой системе, на изотерме сорбции микрокомпонента возникает характерный "скачок" [286], вызванный уменьшением растворимости неравновесной фазы. На рис.3.25 (кривая 3). приведен пример изотермы сорбции микрокомпонента в системе, где равновесные концентрации устанавливаются в соответствии с реакциями (3.77) - (3.80), а взаимодействие по реакции (3.82) имеет характер метастабильного неравновесного процесса при котором величина произведения растворимости за время сорбционного эксперимента уменьшается с величины  $ПР_1$  до величины  $ПР_2$ . Видно, что в области значений произведения аналитических концентраций микрокомпонента и сульфата,  $ПК=C(M)C(SO_4) \approx 10^{-4,7}$  брутто-коэффициент распределения  $Kd(3)$  скачком уменьшается от значения  $Kd(2)$  для  $ПР=ПР_1$  до  $Kd(3)$  при  $ПР=ПР_2$ . При дальнейшем

увеличении концентрации микрокомпонента и сульфата в растворе (ПК) изотерма изменяется в соответствии с (7) при  $PP=PP_2$ .

Согласно данным рис.3.24 величина ПК для сульфата кальция в некоторых водоемах ПО "Маяк" заметно превышает произведение растворимости гипса, но для разных точек отбора проб степень пересыщения различна. Поэтому коэффициент распределения ионов кальция, рассчитанный нами по данным о содержании кальция в пробах воды и донных отложениях водоемов В-4, В-10 и В-11 [20] будет зависеть от ионного состава воды в соответствии с одним из описанных выше механизмов. Как видно из данных рис.3.26А(точки "1"), зависимость сорбции кальция донными отложениями от соответствующего произведения концентраций в координатах " $\lg K_d - \lg(ПК)$ " согласуется с моделью сорбции микрокомпонента в присутствии метастабильного коллоида, рис.3.25, кривая 3. Для сравнения на рис.3.26А(точки"2") приведена зависимость наблюдаемого  $K_d$  от произведения ионных концентраций кальция и сульфат-ионов  $K_d ([Ca^{2+}][SO_4^{2-}])$  в предположении, что весь сульфат химически не связан с гипсом и имеют место равновесия, отраженные на рис.3.22А. Сравнивая эту зависимость с положением линии, которая ограничивает область пересыщенных растворов относительно гипса можно видеть, что изменение коэффициента распределения кальция подтверждает гипотезу о существовании химически связанной формы сульфат-ионов. Тот факт, что значения коэффициента распределения "вода - донные отложения" для кальция группируются в узкой зоне ПК, относящейся к пересыщенным по  $CaSO_4$  растворам позволяет отождествить указанную форму с неравновесным сульфатом кальция.

Таким образом, наблюдаемая взаимосвязь между  $K_d$  для кальция в водоемах и химическим составом озерной воды показывает, что

основной причиной, влияющей на распределение кальция между водой и донными отложениями, является наличие в воде одновременно молекулярно дисперсной составляющей ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaSO}_4^0$ ) и метастабильного коллоида сульфата кальция. Вклад этого фактора зависит прежде всего от концентрации сульфат-ионов, что приводит к качественному различию в состоянии ионов кальция в водоемах В-4, В-11 ( $\text{ПК} < \text{ПР}$ ) и В-10 ( $\text{ПК} > \text{ПР}$ ). С другой стороны, существование в отдельных частях водоемов условий для появления в озерной воде коллоида сульфата кальция определяет физико-химическое состояние в ней других микроэлементов и радионуклидов.

Известно, что выделение из раствора труднорастворимых сульфатов, и в частности сульфата кальция в присутствии посторонних катионов приводит к соосаждению прежде всего щелочноземельных катионов, трех- и четырехвалентных лантаноидов и актиноидов [222,295,321,322]. Согласно диаграмме рис.3.26Б зависимость  $\lg(Kd)$  для  $\text{Sr(II)}$  от произведения концентраций  $\text{ПК}(\text{SrSO}_4)$ , и тем более от произведения ионных концентраций  $[\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$  не может быть связана с образованием и старением целестина поскольку значения  $Kd$  находятся в области ненасыщенных растворов. Поэтому наблюдаемая корреляция коэффициентов распределения кальция с составом воды в узком диапазоне значений  $\text{ПК}(\text{CaSO}_4)$  с теми же параметрами для стронция, а также плутония и америция (см. рис.3,26В) подтверждает, что изменение коэффициентов распределения  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{238-240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  между водой и донными отложениями в водоемах В-4, В10,В-11 регулируется общим для них механизмом соосаждения-адсорбции [323]. Согласно этому механизму распределение микрокомпонентов между водной и донной фазами происходит за

счет их ионообменной и молекулярной сорбции неорганическими и органическими компонентами донных отложений [21] при параллельном образовании сорбционных коллоидов на коллекторе - метастабильным сульфате кальция. Последний процесс подавляет поглощение радионуклидов донными отложениями. Причинами частичного перехода этих радионуклидов в коллоидное состояние могут являться образование ими поверхностного или объемного твердого раствора, гетеронуклеация сульфата стронция на поверхности частиц метастабильного коллоида сульфата кальция, адсорбция гумусовых веществ [321, 324]. В связи с этим, особая подвижность стронция в водоемах связана с относительно невысоким (в отличие от Pu, Am) коэффициентом распределения ионных форм  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{SrSO}_4^0$  между водной и донной фазами ( $K_d \approx 10^2$  мл/г, водоемы В-4, В-11) в отсутствие пересыщения по сульфату кальция, его уменьшением за счет перехода части растворенного стронция в несорбирующийся анионный комплекс  $\text{Sr}[\text{SO}_4]_2^{2-}$  и образования стронцием адсорбционных коллоидов при переходе к воде, пересыщенной по сульфату кальция ( $K_d \approx 10$  мл/г, водоем В-10).

Предлагаемая интерпретация объясняет определяющую роль концентрации сульфатной серы в вариации концентрации, удельной активности и коэффициентов распределения кальция, стронция, плутония, америция в водоемах В-4, В-10, В-11 [20,21] с позиций физико-химического моделирования состояния и сорбционного поведения неоднородного неравновесного сорбата [8,9,150,]. Однако ключевая гипотеза обсуждаемого механизма, состоящая в возможности образования в пресной воде метастабильной формы сульфата кальция, предполагает экспериментальное подтверждение этого положения.

Известно, что физико-химические свойства фаз гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), полугидрата ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) и ангидрита ( $\text{CaSO}_4$ ) допускают совместное существование в водных растворах фаз  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\gamma\text{-CaSO}_4$  в течение длительного времени [325,326]. Согласно принятой сорбционной модели, уменьшение растворимости частиц сульфата кальция, вызванное естественной перекристаллизацией и переходом в равновесную фазу двухводного сульфата вызывает резкое уменьшение коэффициентов распределения в системе «вода - донные отложения» как ионов кальция, так и микроэлементов, сорбированных частицами гипса. С целью проверки данной гипотезы было выполнено экспериментальное исследование фазового состава сульфата кальция при его образовании в природной слабоминерализованной (озерной) воде на уровне микроконцентраций и определено сорбционное поведение ряда естественных микроэлементов природной воды по отношению к сульфату кальция.

Эксперименты по растворимости сульфата кальция вели в водных растворах, приготовленных путем растворения навесок солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$  марки «чда» в озерной воде, состав которой приведен в табл.3.3. Осаждение вели в стеклянных сосудах емкостью 50 мл при температуре  $22^\circ\text{C}$ , создавая необходимую концентрация сульфата кальция сливанием расчетных объемов растворов солей при перемешивании. После завершения процесса смешения растворы при перемешивании выдерживали сутки в условиях термостата, разделяли фазы центрифугированием 10 мин. при скорости вращения ротора центрифуги 6000 1/сек и определяли концентрацию контролируемых макро- и микроэлементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [327]. В экспериментах по сорбции использовали навески осадка сульфата

кальция, выделенного осаждением в аналогичных условиях, но отмытого и хранившегося до сушки в стеклянном стакане под слоем дистиллированной воды. Контроль фазового состава воздушно-сухого осадка сульфата кальция выполняли по методике [328] на дифрактометре STADI-P (STOE, Германия), излучение Cu-K $\alpha$ 1. Сорбционные эксперименты проводили методом ограниченного объема при переменной массе CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, что позволяло одновременно определять долю перешедшего в твердую фазу элемента (S), коэффициент распределения (Kd, мл/г) присутствующих в жидкой фазе микрокомпонентов и регистрировать соотношение сорбируемых и несорбируемых форм. В качестве жидкой фазы использовали пробы озерной воды с содержанием микроэлементов, измененным за счет внесения в раствор навесок дигидрата сульфата кальция. Найденные в экспериментах по растворимости условия образования насыщенного раствора в озерной воде относительно труднорастворимой фазы сульфата кальция, использовали для определения исходных концентраций контролируемых микроэлементов, необходимых для последующего вычисления коэффициентов распределения микроэлементов относительно воздушно сухого CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. В силу большого диапазона измеряемых концентраций элементов, пробы воды после завершения процесса сорбции и центрифугирования разбавляли в 2-5 раз; расчет концентраций проводили с учетом разбавления и сигналов фонового раствора в масс-спектре определяемых элементов (дистиллированная вода).

В табл. 3.3 приведены результаты определения элементного состава озерной воды (B), и воды, насыщенной относительно сульфата кальция (B+CaSO<sub>4</sub>), использованные нами в исследовании. Высокий уровень корреляции в содержании элементов при переходе

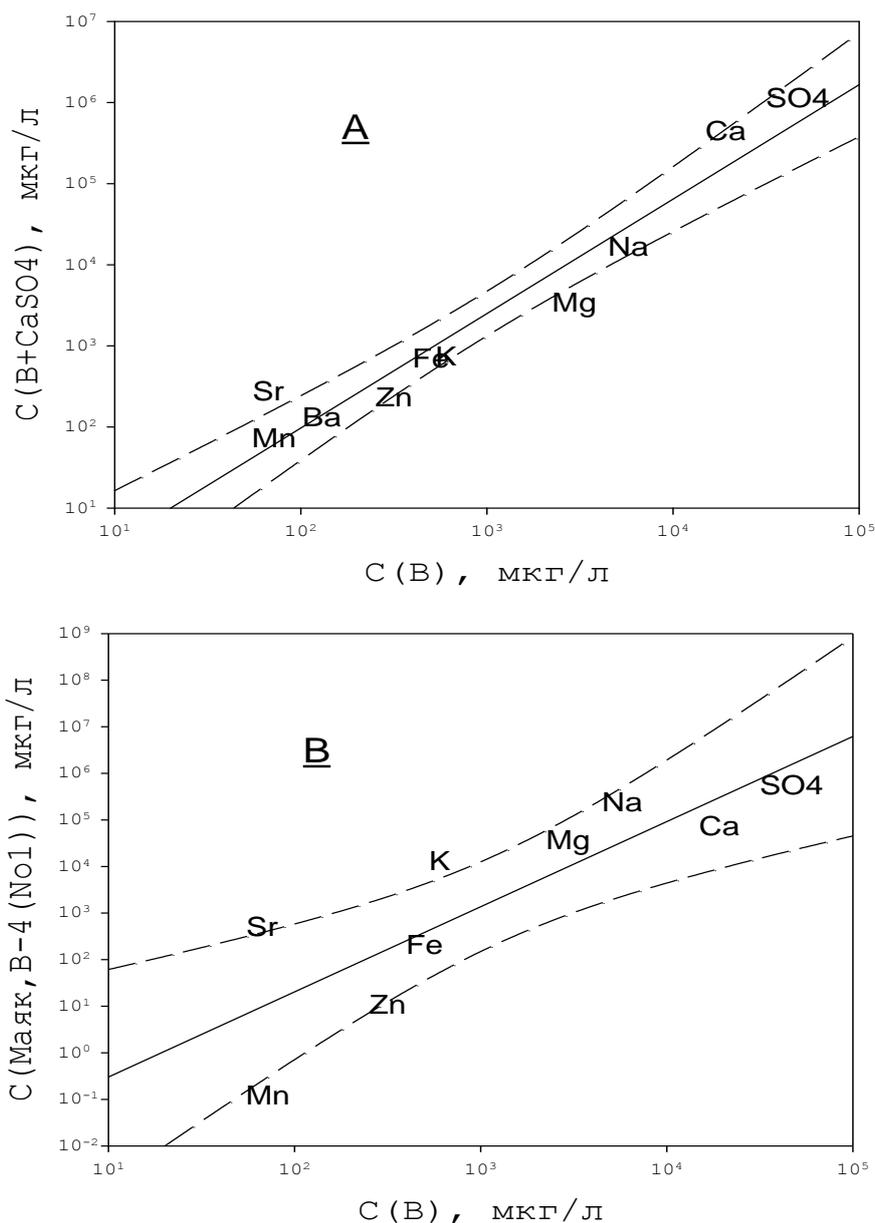
от одного типа воды к другому, рис.3.27А, указывает на линейное (в пределах статистических колебаний) изменение химических потенциалов растворенных элементов и отсутствие неконтролируемых физико-химических превращений с их участием. Аналогичный вывод следует из результатов сравнения состава раствора (В) с литературными данными [20] по химическому составу воды технических водоемов В-4, В-10, В-11 П/О «Маяк», рис.3.27.В. Это показывает, что как выбранный нами тип озерной воды, так и его измененный состав (В+CaSO<sub>4</sub>) близки в химическом отношении к воде технических водоемов [20].

Таблица 3.3.

Среднее содержание элементов в исходной озерной воде (В) и воде, насыщенной по CaSO<sub>4</sub> (В+CaSO<sub>4</sub>). С – концентрации, мкг/л; отн. погрешность определения С < 25%. Указаны выбранные изотопы элементов, по которому происходило определение концентрации.

<b>С</b>	<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>
<b>В</b>	<b>5,6</b>	<b>0,00</b>	<b>30,0</b>	<b>5800</b>	<b>2950</b>	<b>108</b>
<b>В+CaSO<sub>4</sub></b>	<b>5,7</b>	<b>0,04</b>	<b>130,0</b>	<b>10300</b>	<b>2800</b>	<b>330</b>
	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<sup>48</sup> <b>Ca</b>	<b>Sc</b>
<b>В</b>	<b>1250</b>	<b>7,5</b>	<b>11900</b>	<b>600</b>	<b>19220</b>	<b>0,50</b>
<b>В+CaSO<sub>4</sub></b>	<b>1750</b>	<b>100</b>	<b>300000</b>	<b>1030</b>	<b>513200</b>	<b>1,6</b>
	<sup>47</sup> <b>Ti</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<sup>58</sup> <b>Ni</b>
<b>В</b>	<b>2,0</b>	<b>0,4</b>	<b>70</b>	<b>500</b>	<b>81</b>	<b>3,7</b>
<b>В+CaSO<sub>4</sub></b>	<b>5,0</b>	<b>10,0</b>	<b>70</b>	<b>450</b>	<b>80</b>	<b>6,3</b>
	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<sup>71</sup> <b>Ga</b>	<b>Rb</b>	<b>Ba</b>	<b>Sr</b>
<b>В</b>	<b>3,0</b>	<b>317</b>	<b>0,4</b>	<b>1,4</b>	<b>130</b>	<b>70</b>
<b>В+CaSO<sub>4</sub></b>	<b>7,0</b>	<b>660</b>	<b>2,6</b>	<b>1,3</b>	<b>133</b>	<b>300</b>
	<b>Cs</b>	<b>Ce</b>	<b>La</b>	<b>Pb</b>	<b>U</b>	<b>Tl</b>
<b>В</b>	<b>450</b>	<b>100</b>	<b>40</b>	<b>80</b>	<b>110</b>	<b>50</b>
<b>В+CaSO<sub>4</sub></b>	<b>80</b>	<b>140</b>	<b>40</b>	<b>70</b>	<b>140</b>	<b>60</b>

Исследование процесса осаждения труднорастворимого сульфата кальция в озерной воде методом растворимости обнаружило, что стабилизация растворимости этих осадков относительно концентрации свободных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  (с учетом образования ионо-молекулярных сульфатных комплексов) происходит при



**Рис.3.27.** Сопоставление элементного состава озерной воды, использованной в экспериментах  $C(B)$ , той же воды, насыщенной относительно сульфата кальция  $C(B+CaSO_4)$  с составом пробы воды технического водоема В-4 П/О «Маяк» [319, точка №1].

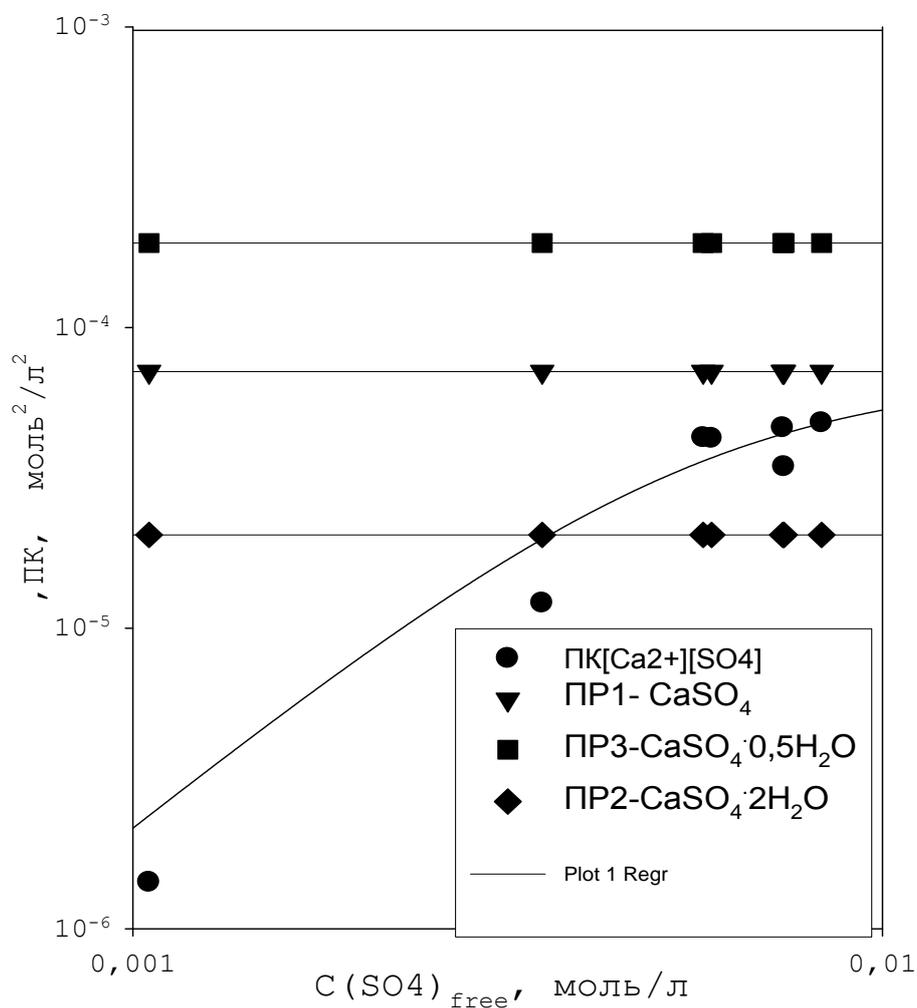
$R$  - коэффициент корреляции с учетом числа степеней свободы;  $SE$  - стандартная погрешность;  $F$  - значение критерия Фишера; «А» –  $R=0,96$ ;  $SE=0,40$ ;  $F=112,7$ ; «В» –  $R=0,90$ ;  $SE=0,94$ ;  $F=36,6$ ; Сплошные прямые – линии регрессии, прерывистые – границы доверительного

величине произведения концентраций (ПК), которая приближается к термодинамическому значению произведения растворимости ангидрита  $\text{CaSO}_4$  и превосходит произведение растворимости гипса, рис.3.28, точки ПР1, ПР2 и ПК[Ca<sup>2+</sup>][SO<sub>4</sub>]. С другой стороны осадок сульфата, осажденный в тех же условиях, но промытый дистиллированной водой и высушенный на воздухе дает рентгенограмму, идентичную фазе гипса. Следовательно, при искусственном выделении сульфата кальция из пересыщенного раствора озерной воды образуется неравновесная форма более растворимой в сравнении с гипсом фазы ангидрита, стабилизация которой, вероятно, связана с поверхностной адсорбцией щелочных элементов и микроэлементов – примесей [295, 322].

Экспериментальные свидетельства образования неравновесной фазы ангидрита в растворе, близком по химическим показателям к воде технических водоемов [319] делает необходимым исследование сорбционного поведения сульфата кальция в отношении микроэлементов – естественных компонентов озерной воды. Допущение о возможности формирования адсорбционных коллоидов с участием различных форм сульфата кальция являлось одной из составных частей обсуждавшейся выше модели поведения радионуклидов в системе «вода – донные отложения» [286]. В связи с этим нами были выполнены эксперименты по сорбции осадками гипса микрокомпонентов – одно-, двух- и трехзарядных катионов при их естественном содержании в озерной воде.

Примеры изотерм сорбции в координатах «масса осадка –  $K_d$ » приведены на рис.3.29, 3.30.

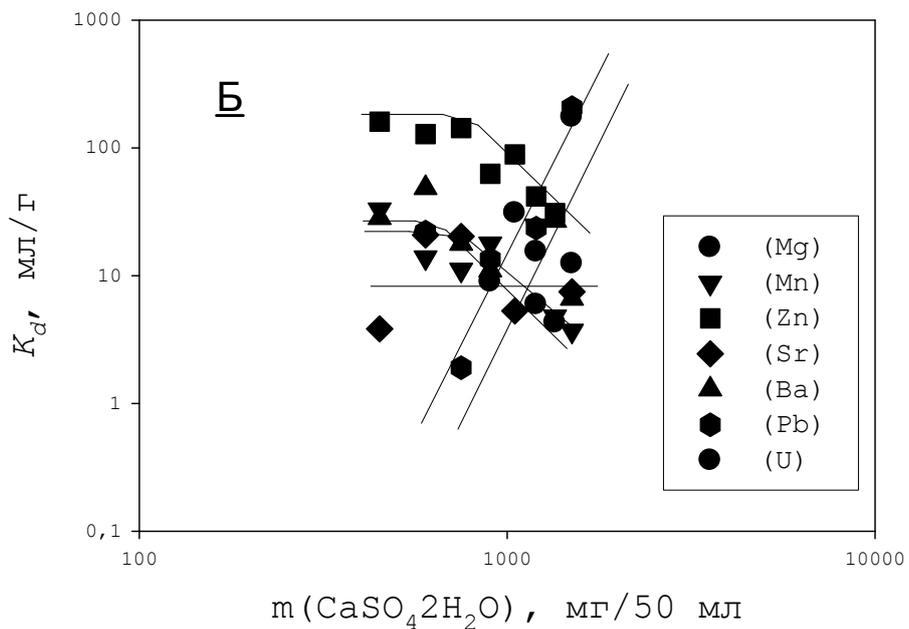
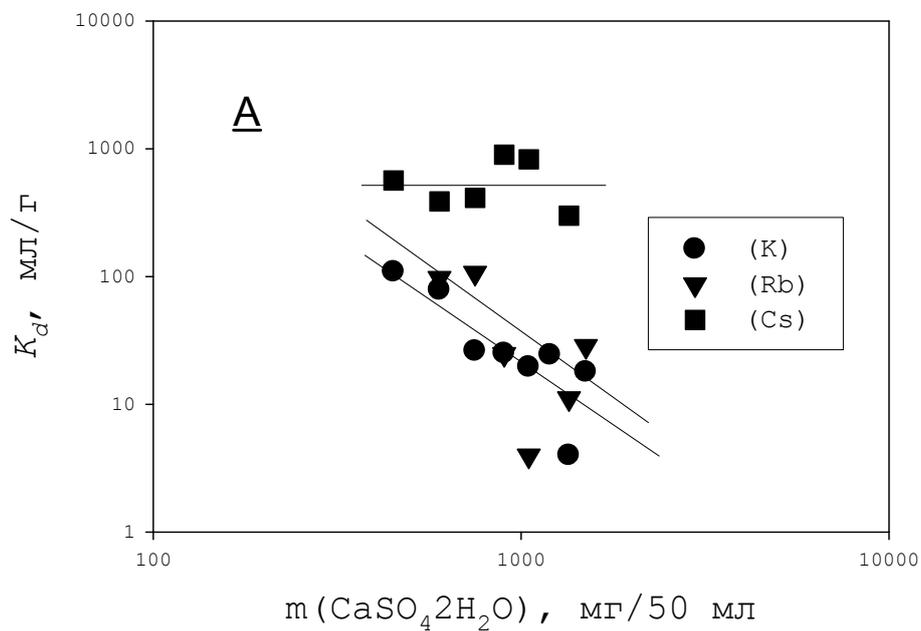
Главной особенностью приведенных изотерм является наличие зависимости коэффициента распределения от массы сорбента для ионов K, Rb, Mg, Ba, Zn, Al, Ga, Cr, Ce в области относительно



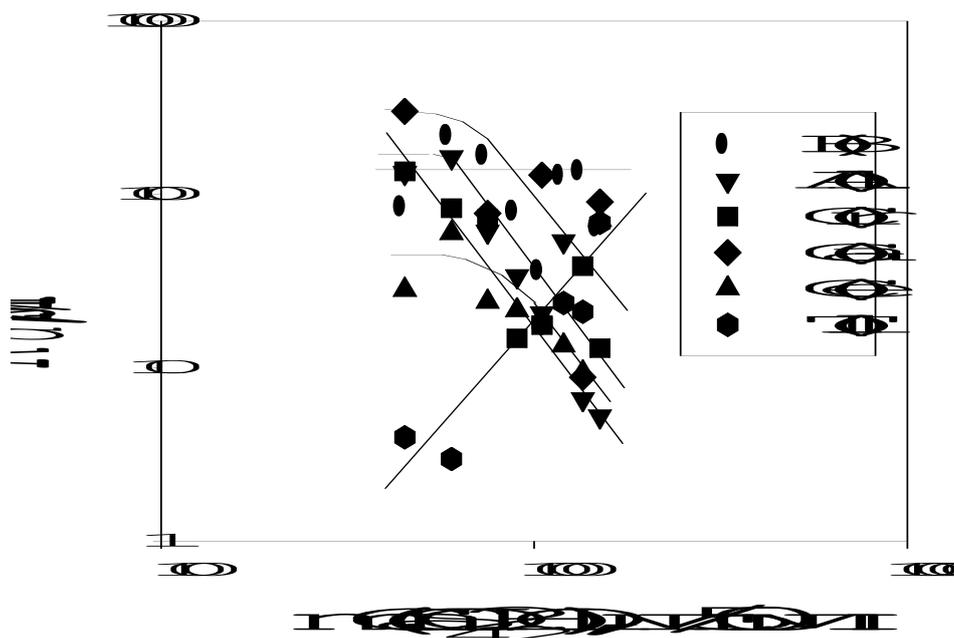
**Рис.3.28.** Сравнение табличных произведений растворимости фаз сульфата кальция (ПР1–ПР3 [316,317,235]) и экспериментальных значений произведения концентраций ( $\text{ПК}=[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ ), наблюдаемых при осаждении сульфата кальция в озерной воде при 22 °С. ПР1, ПР2, ПР3 относятся соответственно к фазам ангидрита, гипса и полугидрата; ПР, ПК – (моль/л)<sup>2</sup>. При расчете ПК учтено наличие в растворе катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и молекул состава  $\text{CaSO}_4^0$  [286].  $C(\text{SO}_4)_{\text{free}}$  - концентрация серы в растворе после центрифугирования.

больших масс гипса. Этот признак свидетельствует о наличии несорбирующейся, или слабо сорбирующихся форм указанных

элементов в озерной воде, насыщенной относительно гипса [20,21,301,306,320]. Для ионов Cs, Sr, В коэффициент распределения с учетом естественного разброса данных сохраняется постоянным, показывая отсутствию у них заметной доли несорбирующихся форм. Ионы Tl, Pb, U обнаруживают рост  $K_d$  с увеличением массы сорбента, что может быть вызвано специфическим химическим взаимодействием этих ионов с сорбентом [321]. Практический интерес представляют данные по сорбции гипсом катионов щелочных элементов, прежде всего ионов цезия, рис.3.29А. Из диаграммы следует, что коэффициент распределения для сорбирующейся формы калия, рубидия и цезия составляет соответственно (мл/г):  $>10^2$ ,  $>10^2$  и  $(1,0 \pm 0,3)10^3$ . Столь высокое значение для цезия является неожиданным, однако не противоречит существующим представлениям о влиянии ионов-компенсаторов на сорбцию и соосаждение этих катионов с осадками труднорастворимых сульфатов щелочноземельных элементов [235]. В цитируемой работе отмечается, что эффективность сорбции катионов в сульфатных системах определяется соответствием кристаллохимических параметров сорбируемого и замещаемого в твердой фазе катиона, устойчивостью сульфатных комплексов сорбируемого катиона в водной фазе, ростом удельной поверхности сульфатного осадка в присутствии сульфатов щелочных металлов. Поэтому повышенное сродство ионов тяжелых щелочных элементов к осадкам сульфата кальция в озерной воде может быть следствием эффекта компенсации заряда при конкурентной сорбции многозарядных катионов и последовательного



**Рис.3.29.** Изотермы сорбции однозарядных (А) и двухзарядных (Б) ионов осадками гипса из проб озерной воды в зависимости от массы осадка; температура раствора 22 °С.



**Рис.3.30.** Изотермы сорбции трехзарядных катионов осадками гипса из проб озерной воды в зависимости от массы осадка; температура раствора 22 °С.

роста устойчивости сульфатных комплексов ионов щелочных элементов от калия к цезию [317]. Значительное сродство ионов Cs, Ce, U, Sr к сульфату кальция в озерной воде подтверждает возможность образования ими коллоидов сорбционного типа в условиях возникновения пересыщения относительно фаз ангидрита и гипса, что будет препятствовать распределению этих микрокомпонентов и их радионуклидов-аналогов между водой и донными отложениями по механизму ионного обмена [286]. Учитывая заметное изменение фазового состава и растворимости сульфатов кальция с температурой, ее сезонные колебания, как и изменение гидрохимического режима водоема могут существенно изменять физико-химическое состояние сорбционных коллоидов. Приведенные данные подтверждают как выводы, сделанные в разделе 3.2 относительно сорбционного поведения микрокомпонента в растворе в присутствии его неравновесной коллоидной формы, так и высказанное ранее предположение о возможности формирования/распада неравновесных фаз сульфата кальция и образования сорбционных коллоидов с их участием в условиях пресноводных водоемов [286].

### **3.4. Выводы**

Впервые выполнена экспериментальная проверка известной теории сорбции микрокомпонента, образующего в водной фазе ионные формы состояния и коллоид сорбционного типа. Показано качественное согласие экспериментальных изотерм сорбции с модельными представлениям о поведении коллектива разнородных частиц по отношению к иониту. Показано, что для количественного согласия с экспериментальными данными

теоретическая модель сорбционного процесса должна учитывать химическое взаимодействие ионита с веществом адсорбционного коллоида, могущее приводить к растворению коллоида.

Сформулирована и проанализирована модель сорбционного поведения по отношению к катиониту микрокомпонента, находящегося в растворе в форме ионно-молекулярных комплексов и стехиометрической неравновесной фазы труднорастворимого соединения. Найдены сорбционные признаки неравновесного состояния истинной коллоидной формы состояния микрокомпонента, позволившие разрешить известные теоретические противопоставления в интерпретации данных сорбционных экспериментов. С помощью литературных данных показаны способы химической и фазовой идентификации форм состояния микрокомпонента (радионуклида) на основе метода распределения.

С целью экспериментальной проверки модели сорбции неравновесного истинного коллоида, комплексом методов фазового анализа и распределения исследовано сорбционное поведение микроколичеств Sr-90 и Ba-133 в карбонатных и сульфатных растворах, ненасыщенных и пересыщенных относительно фаз сульфатов и карбонатов. Впервые определен состав, термодинамическая устойчивость, поля преобладания в водном растворе карбонатных комплексов стронция, их сорбционное поведение в условиях равновесного фазового перехода «ионное состояние – фаза карбоната стронция». Обнаружено, что сорбционный процесс в условиях фазообразования сопровождается спонтанным выделением микрокомпонента на поверхности раздела фаз а изотерма брутто-сорбции микрокомпонента ионитом описывается моделью равновесной сорбции.

Методами распределения впервые определен состав и реакционная способность сульфатных комплексов стронция и бария, включая их анионные комплексы. Найдены условия существования и поля преобладания этих комплексов в природных поверхностных водах. Доказано, что поведение микроколичеств бария в концентрированных сульфатных растворах сопровождается спонтанным образованием неравновесной фазы двойного сульфата натрия – бария на поверхности раздела фаз и сульфата бария в объеме раствора. Изотермы сорбции в этих условиях качественно согласуются со следствиями модели сорбции ионитом неравновесного коллоида.

На основе экспериментальных данных о состоянии Sr-90 в карбонатных и сульфатных растворах, неравновесной модели сорбции и литературных данных, выполнена идентификация основных форм состояния кальция, стронция, Sr-90 и сопутствующих им радионуклидов в озерной воде технических водоемов В-4, В-10, В-11 ПО «Маяк». В экспериментах с модельными растворами доказана возможность образования в озерной воде с высоким содержанием сульфат-ионов неравновесной фазы сульфата кальция (ангидрита), физико-химическое старение которой с переходом в гипс с одной стороны, и растворение за счет процессов сорбции/разбавления с другой определяют различия в удельной активности озерной воды и коэффициентов распределения «вода – донные отложения» по радионуклидами стронция, плутония, америция. Показано, что при условии их образования в озерной воде микроколичества фаз ангидрита и гипса становятся основной формой переноса как техногенных радионуклидов, так и микроколичеств 1-, 2- и 3-зарядных ионов за счет образования ими адсорбционных коллоидов. Впервые экспериментально обнаружено

высокое сродство микроколичеств цезия к гипсу в сульфатных растворах, что может быть причиной коллоидного состояния Cs-134,137 в озерной воде.

## **4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ СЛЕДОВЫХ КОЛЛОИДОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ И РАДИОНУКЛИДОВ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКЦИИ И СОЭКСТРАКЦИИ ИХ КОЛЛОИДНЫХ ФОРМ.**

### ***4.1. Термодинамическая модель распределения монодисперсных коллоидов между несмешивающимися фазами.***

Развитие экспериментальных методов определения физико-химического состояния микрокомпонентов в природных и технологических растворах является важным фактором в оценке массопереноса, химического анализа, концентрирования микроэлементов, переработки химически и радиохимически загрязненных водных растворов [7-9,83,288]. Арсенал традиционных методов экспериментальной радиохимии, включающий методы ионного обмена, экстракции, электрофореза, хроматографии, а также возникшие недавно новые инструментальные методы лазерной спектроскопии - лазер-идуцированная фотоакустическая спектроскопия [1] и лазерная флуоресцентная спектроскопия с временным разрешением [330] позволяют определять химический состав ионно-молекулярных форм микроэлементов в растворах на уровне следовых концентраций [331]. Вместе с тем, методы анализа микрокомпонентов и радионуклидов, находящихся в жидкой фазе в состоянии следовых коллоидов ограничены преимущественно определением дисперсного состава и отдельных электрохимических характеристик, что связано с чувствительностью современных инструментальных методов химического и фазового анализа

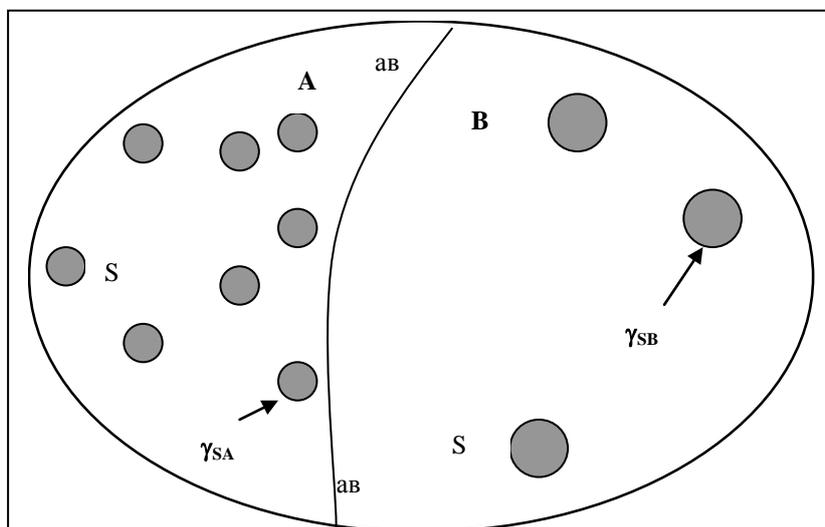
[7,9,288]. Учитывая рост числа экспериментальных фактов, указывающих на важную, а в некоторых случаях доминирующую роль коллоидных и взвешенных форм переноса микрокомпонентов в природных водах, их связь с минеральной и органической (гумусовой) компонентами раствора [26,332-334] актуальным является развитие методов исследования коллоидного состояния микрокомпонентов, позволяющих получать информацию о поверхностных и объемных физико-химических свойствах следовых коллоидов, а также создание новых технологических приемов их сорбционного концентрирования.

Одно из перспективных направлений в решении данной проблемы связано с явлением коллоидно-химической экстракции микрокомпонентов из водной в несмешивающиеся органические фазы [185,186,335,336]. Суть его состоит в том, что отделяемый микроэлемент, находящийся в водной фазе в виде высокодисперсного разбавленного золя способен при определенных условиях самопроизвольно переходить (частично, или полностью) в органическую фазу вследствие установления контакта между фазами [185]. При этом возникает коллоидный раствор микрокомпонента в органической фазе, степень дисперсности которого в сравнении с водной фазой понижается, а при значительной концентрации водного коллоида происходит выделение агрегатов на поверхности раздела водной и органической фаз. Предполагается, что эффективность экстрагирования связана с уменьшения свободной поверхностной энергии системы и зависит от отношения объемов органической и водной фаз [185,186]. Круг коллоидных форм экстрагируемых соединений по химическому составу весьма широк и включает коллоидно-дисперсные металлы, гидроксиды, сульфаты, галогениды, хроматы, сульфиды

[186,186,335,336,288]. В силу этого, дальнейшее исследование явления коллоидно-химической экстракции позволяет значительно расширить круг сорбционных методов концентрирования коллоидных форм микрокомпонентов и использовать происходящие при этом процессы для химической идентификации их коллоидно-химического состояния.

Механизмы коллоидно-химической экстракции по данным цитируемых работ носят предположительный характер. Поэтому представляется важным оценить место данного явления среди известных коллоидно-химических процессов и сформулировать его общие черты исходя из термодинамики поверхностных явлений [337,338]. На начальном этапе исследования вполне допустимо ограничиться анализом простейшей модели коллоидной системы, представленной набором монодисперсных частиц в контактирующих фазах [7,8,287, 339].

Рассмотрим равновесный процесс, состоящий в распределении сферических коллоидных частиц "S" одинакового для каждой из фаз радиуса между несмешивающимися и взаимно нерастворимыми жидкими фазами "А"(водная фаза) и "В"(органическая фаза), рис.4.1. Примем, что концентрация коллоидных частиц в обеих фазах отвечает уровню ультраразбавленного раствора, их химическая растворимость определяется законом действующих масс, сохраняется постоянной в объеме и на границе жидких фаз и определяет химические потенциалы молекулярного продукта растворения коллоида в области поверхности раздела "жидкость А (В) - коллоидная частица"  $\mu_{SA,SB}$ . Тогда, для изотермно-изобарических условий изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  данной



**Рис.4.1.** Диаграмма распределения монодисперсных коллоидных частиц "S", распределенных между несмешивающимися фазами "А" и "В" с неизменной поверхностью раздела "ав - ав"[339].

гетерогенной системы, связанное с перераспределением коллоидных частиц между фазами А и В можно выразить в виде [16, 339]

$$\Delta G = \gamma_{SB}A_B - \gamma_{SA}A_A \quad , \quad (4.1)$$

где  $\gamma_{SA,SB}$  - межфазное поверхностное натяжение "S - А", "S - В";  $A_{A,B}$  - общая поверхность коллоидных частиц в фазах. В условиях равновесия изменение величины  $\Delta G$  подчиняется условию

$$dG = A_B d\gamma_{SB} + \gamma_{SB} dA_B - A_A d\gamma_{SA} - \gamma_{SA} dA_A = 0. \quad (4.2)$$

В изотермно - изобарических условиях связь между приращением поверхностного натяжения и химического потенциала молекулярно растворенного компонента коллоида на границах раздела фаз задается соотношением [337]

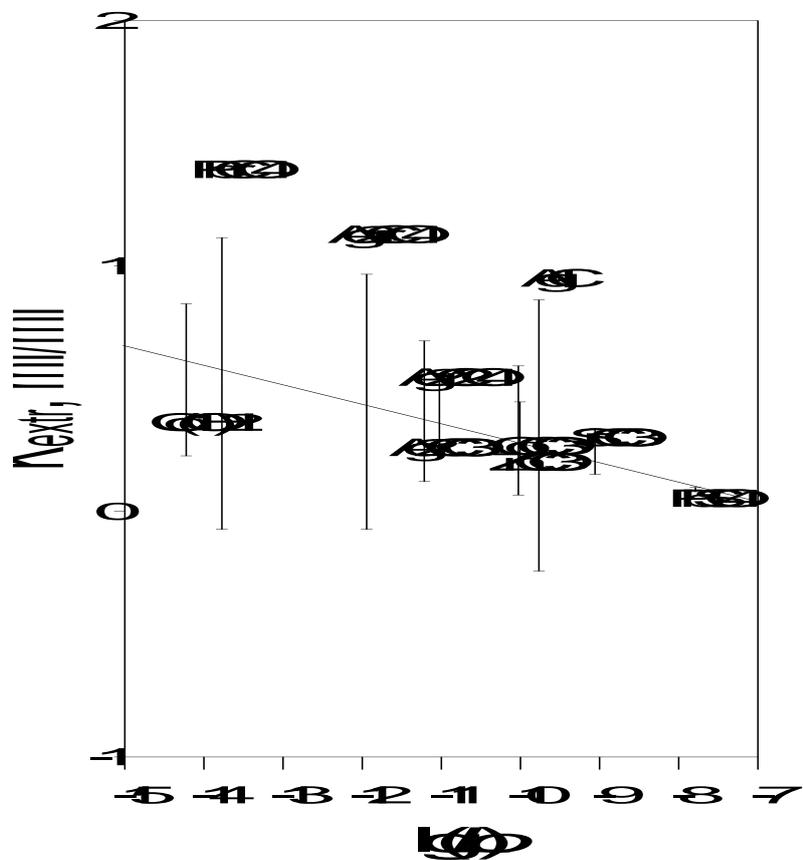
$$d\gamma_{SA,SB} = -S_{SA,SB}dT - \sum \Gamma_{SA,SB} d\mu_{SA,SB} = -\Gamma_{SA,SB} d\mu_{SA,SB} \quad , \quad (4.3)$$

где  $S_{SA,SB}$  - энтропия межфазной границы,  $\Gamma_{SA,SB}$  - поверхностные избытки для рассматриваемого случая трехкомпонентной системы - молекулы растворителя фаза А, В и молекулярный продукт растворения коллоида. Совместное решение уравнений (4.2) и (4.3) при условии  $d\mu_{SA} = d\mu_{SB}$  приводит к уравнению

$$\gamma_{SB}dA_B = \gamma_{SA}dA_A + (A_B\Gamma_{SB} - A_A\Gamma_{SA})d\mu_{SA,SB} \quad , \quad (4.4)$$

которое позволяет оценить направление самопроизвольного массопереноса, соотношение массы и размера коллоидных частиц в результате их самопроизвольного распределения между фазами.

Градиент межфазового массопереноса ансамбля коллоидных частиц можно представить используя допущения о том, что поддерживаются постоянными химические потенциалы растворенного компонента на границах раздела фаз "жидкость А (В) - коллоидная частица" и радиусы коллоидных частиц в каждой из фаз,  $R_A, R_B$ , т.е.  $\Delta\mu_{SB} = \Delta\mu_{SA} = 0$  и  $\Delta R_A = \Delta R_B = 0$ . В этом случае



**Рис.4.2.** Корреляция [339] между коэффициентом экстракции следовых коллоидов из водной фазы в хлороформ  $K_{extr}$  [185, табл.2.] и произведением растворимости  $L_0$  по (4.19). Символы - состав следового коллоида, прямая - линия регрессии, вертикальные линии – погрешность регрессии в точке.

направление массопереноса будет зависеть только от соотношения величин поверхностного натяжения, поскольку согласно (4.4)

$$\gamma_{SB} dA_B = \gamma_{SA} dA_A$$

и

$$dA_B = \left( \frac{\gamma_{SA}}{\gamma_{SB}} \right) dA_A. \quad (4.5)$$

Из (4.5) для закрытой системы следует, что

$$\Delta A_B > 0 \text{ при } \Delta A_A < 0 \text{ если } \left( \frac{\gamma_{SA}}{\gamma_{SB}} \right) > 1, \quad (4.6)$$

т.е. массоперенос коллоидных частиц происходит в направлении из фазы "А" с большим поверхностным натяжением в сторону фазы "В" с меньшим поверхностным натяжением, что согласуется с результатами анализа равновесий в системе двух дисперсных фаз [338]. Для закрытой системы при условии образования коллоида труднорастворимого соединения

$$m_A + m_B \approx m_0, \quad dm_A \approx -dm_B, \quad dA_A = \frac{3V_A dC_A}{R_A}, \quad dA_B = \frac{3V_B dC_B}{R_B}, \quad (4.7)$$

и при сохранении размера коллоидных частиц в объемных фазах А и В уравнение (4.6) означает

$$\frac{\Delta A_A}{\Delta A_B} = -\frac{V_A R_B \Delta C_A}{V_B R_A \Delta C_B}, \quad \Delta C_B > 0 \text{ при } \Delta C_A < 0 \text{ если } \left( \frac{\gamma_{SA}}{\gamma_{SB}} \right) > 1. \quad (4.8)$$

Здесь  $m_A, m_B, m_0$  массы коллоида в фазах А, В и полная масс микрокомпонента в форме коллоида соответственно (принято, что концентрацией растворенных компонентов для труднорастворимого неорганического коллоида можно пренебречь);  $V_{A,B}$  - объемы фаз,  $C_{A,B}$  - массовые концентрации рассматриваемого микроэлемента в форме коллоидных частиц в фазах.

Из (4.5) также следует, что если концентрация коллоидной формы в обеих объемных фазах поддерживается постоянной

процесс распределения будет сопровождаться уменьшением размера частиц в фазе с большим  $\gamma_{SA} (\Delta R_A < 0)$  и его ростом в фазе с меньшим  $\gamma_{SB} (\Delta R_B > 0)$ ,

$$-\frac{\gamma_{SA}}{\gamma_{SB}} = \frac{C_B V_B \Delta R_B R_A^2}{C_A V_A \Delta R_A R_B^2} < 0, \quad (4.9)$$

что согласуется с наблюдаемым поведением коллоидных систем [185, 338].

В случае открытой системы уравнение (4.5) определяет закон распределения моодисперсного ансамбля коллоидных частиц между взаимно нерастворимыми фазами

$$C_B = K_{extr} \left( \frac{V_A}{V_B} \right) C_A, \quad K_{extr} = \frac{\gamma_{SA} R_B}{\gamma_{SB} R_A}. \quad (4.10)$$

имеющий формальную аналогию с уравнение изотермы Генри. Уравнение (4.10) непосредственно указывает на возможность выбора несмешивающегося с водой растворителя, обеспечивающего спонтанный переход коллоида из водной в органическую фазу. Оно дает способы управления процессом извлечения коллоидных частиц путем регулирования отношения объемов органической и водной фаз, размера частиц в водной фазе, а также изменения концентрации коллоидной формы микроэлемента в органической фазе за счет изменения химического состава объемных фаз и межфазных границ, что согласуется реальным поведением экстрагируемых коллоидов [185].

Оценка взаимосвязи величины поверхности коллоидных частиц с активностью молекулярно-дисперсных продуктов растворения коллоида может быть получена из анализа частного случая, когда в процессе распределения поверхность коллоидных частиц в фазе А сохраняется постоянной а в фазе В изменяется за счет варьирования химического потенциала растворенного компонента в межфазной

границе S-B ( $\mu_{SB}$ ) или в объеме фазы В ( $\mu_B$ ). В этом случае из (4.4) следует, что

$$\gamma_{SA} dA_A = -\gamma_{SB} dA_B + (A_B \Gamma_{SB} - A_A \Gamma_{SA}) d\mu_{SA,SB} = 0 \quad (4.11)$$

и

$$\gamma_{SB} dA_B = -(A_A \Gamma_{SA} - A_B \Gamma_{SB}) d\mu_{SA} \approx A_B \Gamma_{SB} d\mu_{SB}, \quad (4.12)$$

при

$$A_A \Gamma_{SA} \ll A_B \Gamma_{SB}, \quad (4.13)$$

т. е. когда поверхностные избытки растворенного компонента (молекулярного продукта растворения коллоида) на границах "S - А" и "S - В", или поверхности коллоидных частиц в фазах существенно различны,  $\Gamma_{SA} \ll \Gamma_{SB}$  и  $A_A < A_B$ . Тогда из (4.12) следует уравнение

$$\ln(A_B) = \ln(A_B^0) + \frac{\Gamma_{SB} RT}{\gamma_{SB}} \ln(a_{SB}), \quad (4.14)$$

связывающее активность  $a_{SB}$  растворенного компонента на границе "S - В" (а следовательно равновесные активности компонента в объемных фазах В, А, поскольку в условиях равновесия  $\mu_{SA} = \mu_A = \mu_{SB} = \mu_B$ ) с поверхностью коллоида в объемной фазе В. Параметр  $A_B^0$  в (4.14) определяется выбором стандартных состояний для ультраразбавленного коллоидного раствора и активности растворенного компонента на границе раздела фаз. Из (4.14) вытекает, что при прочих равных условиях поверхность коллоидных частиц в органической фазе должна увеличиваться с ростом в системе температуры, увеличением поверхностного избытка и уменьшаться с ростом поверхностного натяжения на границе "коллоидная частица - дисперсионная среда" по логарифмическому закону.

Результаты работы [185], в которой приведены значения сорбции следовых коллоидов, дают возможность проверить некоторые

положения рассмотренной модели. Выражение для коэффициента экстракции согласно (4.10) включает отношение межфазных поверхностных натяжений и размеров коллоидных частиц в фазах. Учитывая, что растворимость неоднородных по размеру кристаллов неорганических коллоидов определяется наиболее мелкодисперсной фракцией, можно воспользоваться уравнением Кельвина для системы монодисперсных кристаллов в растворителе [287]:

$$RT \ln(a^{SA,SB}/a_0^{SA,SB}) = \frac{2\gamma_{SA,SB}}{R_{SA,SB}} \bar{V} \quad (4.15)$$

где  $a, a_0$  - общие активности раствора электролита, равновесного с частицами кристаллов в поверхностных, или объемных фазах при радиусе частиц  $R_{SA,SB}$  и для больших монокристаллов соответственно;  $\bar{V}$  - молярный объем кристаллов состава  $M_k X_1$ .

Согласно (4.11), (4.15) выражение для коэффициента экстракции монодисперсного коллоида примет вид

$$K_{extr} = \frac{\ln(a/a_0)_{SA}}{\ln(a/a_0)_{SB}} = \frac{\lg(L/L_0)_{SA}}{\lg(L/L_0)_{SB}} \quad (4.16)$$

$$L = a = a_M^k a_X^1, \quad L_0 = a_0 = (a_M^k a_X^1)_0 \quad (4.17)$$

где  $a_M, a_X$  - активности ионов - продуктов диссоциации электролита состава  $M_k X_1$ ,  $L, L_0$  - произведение активностей кристаллов с радиусом частиц  $R_{SA,SB}$  и для монокристалла соответственно.

Для проверки соотношения (4.16) по данным [185], значения  $(L_0)_{SA}$  для водной фазы были взяты нами из [329]. Оценку аналогичных величин для органической фазы (хлороформ) делали на основе предположения о линейном соотношении между произведением активности соединения в водной (SA) и органической (SB) фазах

$$\ln(L)_{SB} \propto \ln(L)_{SA} \quad (4.18)$$

В этом случае (4.16) приобретает вид [339]

$$K_{extr} = \frac{p_1 - \lg(L_0)_{SA}}{p_2 - p_3 \lg(L_0)_{SA}}, \quad (4.19)$$

где  $p_1 - p_3$  - подгоночные параметры. Регрессионный анализ уравнения (4.19) показал [339], что соотношение (4.10) и (4.16) не противоречат реальному сорбционному поведению следовых коллоидов. Было найдено, что подгоночные параметры с достаточно высокой точностью ( $p_1 = -7,47 \pm 0,83, p_2 = -2,30 \pm 0,18, p_3 = 0,98 \pm 0,15$ ) сохраняются постоянными для большинства экстрагируемых коллоидов в системе "вода - хлороформ", рис.4.2. Это, вероятно, вызвано тем, что растворимость коллоидов определяет их наиболее мелкодисперсная фракция [337, стр.269], а в случае следовых коллоидов возможно дополнительное нарушение взаимосвязи между размером микрокристаллов и их растворимостью за счет процесса гетеронуклеации на посторонних примесях [7,8,9,287].

Таким образом, результаты анализа обсуждаемой модели показывают, что явление коллоидно-химической экстракции микроколичеств элементов обусловлено прежде всего различием в поверхностной энергии и дисперсности коллоидных частиц в несмешивающихся жидкостях. Следствия модели в виде уравнений (4.5), (4.10), (4.14) характеризуют распределение монодисперсного разбавленного коллоида между двумя жидкостями при условии, что вклад процессов на межфазной границе "ав - ав" пренебрежимо мал. Их качественное согласие с поведением известных экстракционных коллоидно-химических систем [185,186,335,336] создает основу для последующей количественной экспериментальной проверки обсуждаемой модели [339].

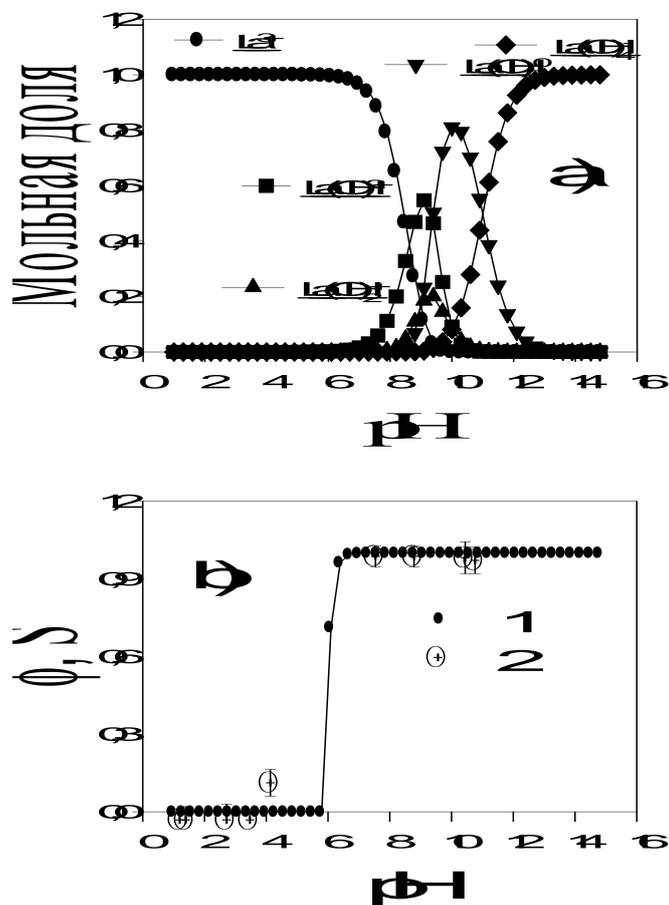
## **4.2. Экспериментальное исследование коллоидно-химической экстракции микрокомпонентов в гетерогенных средах.**

### **4.2.1. Экстракционные равновесия с участием следовых гидроксидных коллоидов.**

В предыдущем разделе проведены результаты анализа термодинамических условий, обеспечивающих самопроизвольное распределение моодисперсных коллоидных частиц между несмешивающимися, химически не взаимодействующими жидкостями с различными коэффициентами поверхностного натяжения относительно коллоида. Показано, что соотношение равновесных аналитических концентраций микрокомпонента,  $C_{A,B}$ , находящегося в контактирующих фазах "А" и "В" объемом  $V_A, V_B$  преимущественно в коллоидной форме, определяется выражениями (4.10), в котором константа экстракции  $K_{extr}$  связана с радиусом коллоидных частиц в фазах  $R_A, R_B$  и коэффициентами поверхностного натяжения  $\gamma_{SA}, \gamma_{SB}$  на границе коллоид "S" - жидкая фаза "А", "В" [339]. Как следует из (4.10), степень перехода коллоидной формы микрокомпонента из одной фазы в другую зависит от отношения коэффициентов поверхностного натяжения коллоидных частиц в обеих фазах если ионно-молекулярные механизмы экстракции "выключены". Представлялось важным провести экспериментальную проверку обсуждаемой модели [339], и в частности уравнения (4.10), на основе представительных с точки зрения диапазона физико-химических свойств коллоидных систем и растворителей. Предварительная оценка [327] показала, что наиболее значительно различие в коэффициентах  $\gamma_{SA}, \gamma_{SB}$  может быть достигнуто при выборе в качестве коллоидных фаз "S"

неорганических оксидов и в роли контактирующих фаз - водную фазу "А" и органическую фазу химически инертного расплава предельного углеводорода "В" [337]. Поэтому в качестве объекта исследования была выбрана система, включавшая водный раствор фонового электролита ( $\text{HCl} - \text{NaCl} - \text{NH}_4\text{OH}$ ), микрокомпонент, образующий в зависимости от рН ионный или коллоидный раствор труднорастворимого гидроксида, и органическую фазу - воск (или парафин), низкотемпературный расплав которого в водном растворе обеспечивал условие контакта двух взаимно нерастворимых и химически не взаимодействующих фаз. Учитывая отсутствие в литературе количественных данных, касающихся обоснования коллоидно-химической природы сорбции микрокомпонентов несмешивающимися жидкостями [339], при постановке экспериментов ставились цели прямого подтверждения коллоидно-химического механизма экстракции микрокомпонентов из водной фазы, проверки изотермы экстракции (4.10) и получения первичной экспериментальной информации о сорбционном поведении отдельных образующих коллоид катионов в модельных растворах [327].

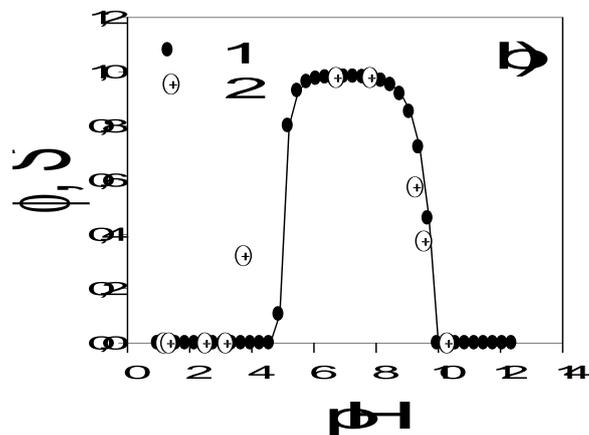
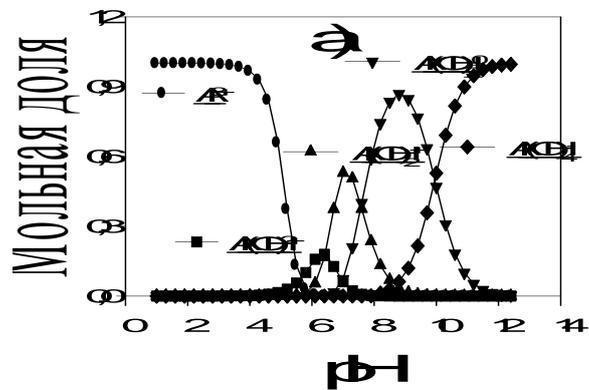
Модельные растворы отдельных микрокомпонентов готовили на бидистиллированной воде из реактивов квалификации "хч" или "осч". Растворы имели постоянную ионную силу за счет введения фонового электролита  $\text{HCl} - \text{NaCl}$  с суммарной концентрацией 1 г/л и корректировки рН нейтрализацией кислых растворов аммиаком. Кислотность растворов до и после контактирования водной и



**Рис.4.3.**Ионный состав гидроксо-комплексов лантана (а), молярная доля  $\text{La(OH)}_{3,\text{coll}}$  в пересыщенном растворе ( $\square$ ) и экспериментальные данные по экстракции микроколичеств лантана в расплав воска ( $S$ ) в зависимости от равновесного pH водной фазы ( $\nu$ ).

Концентрация ионов  $\text{La(III)}$  -  $C(\text{La}) = 3,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л; термодинамическое произведение растворимости ПР  $\text{La(OH)}_{3,\text{coll}} = 10^{-20,7}$ .

1-  $\phi$ ;  $\square\square\square$       2 -  $S$ .



**Рис.4.4.**Ионный состав гидроксо-комплексов алюминия (а), мольная доля  $\text{Al}(\text{OH})_{3,\text{coll}}$  в пересыщенном растворе ( $\phi$ ) и экспериментальные данные по экстракции микроколичеств алюминия в расплав воска ( $S$ ) в зависимости от равновесного рН водной фазы (в). Концентрация ионов  $\text{Al}(\text{III})$  -  $C(\text{Al}) = 8,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $\text{ПР } \text{Al}(\text{OH})_{3,\text{coll}} = 10^{-31,6}$ .

1- $\phi$ , 2- $S$ .

органической фаз контролировали предварительно калиброванным по стандартным растворам рН-метре "рН-121". В качестве органической фазы использовали воск базисный-02 с температурой плавления и застывания 54-56<sup>0</sup>С, в отдельных случаях применялся парафин. Эксперименты по сорбции проводили на водяной бане в условиях термостатирования при температуре 65 ± 3<sup>0</sup>С в пробирках из химически стойкого стекла емкостью 50 мл. Объем водной фазы  $V_{aq}=20,0$  мл, масса органической фазы  $m_o=1,0$  г. При исследовании экстракции коллоидных гидроксидов Al(III), La(III) их растворы готовили растворением соответственно навесок алюминиевой фольги, карбоната лантана в соляной кислоте. Коллоид гидроксида Mn(II,IV) в исследуемом растворе получали восстановлением титрованного раствора  $KMnO_4$  перекисью водорода в контролируемых условиях [280]. Начальную концентрацию отдельных микрокомпонентов в исследуемых водных растворах устанавливали на стадии разбавления стандартизованных растворов в диапазоне 1-20 мг/л и контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектроанализаторе с индуктивно связанной плазмой JY-48 или методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Spectromass 2000 [340,341] в режиме *RapiQuant* [342]. В пробирки с исследуемым водным раствором и установленным значение рН вносили при комнатной температуре навески воска, закрывали пробирки и устанавливали на водяную баню. После двухчасовой изотермической выдержки при периодическим встряхиванием двухфазной жидкости, кассеты с пробирками быстро охлаждали и после отделения застывшего расплава проводили анализ водного раствора на содержание контролируемых микрокомпонентов. Для

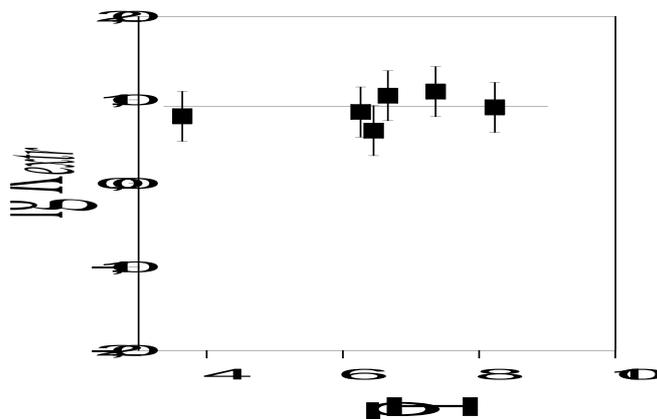
этого отбирали аликвоты объемом 10 мл, добавляли 7 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляли до 25 мл раствором с концентрацией NaCl - 1 г/л. По результатам анализа вычисляли долю микрокомпонента, сорбированного экстрагентом,  $S$ , и коэффициент экстракции по (4.20)

$$K_{extr} = \left( \frac{S}{1-S} \right) / \left( \frac{V_{aq}}{m_o} \right) = \varepsilon[m], \quad \varepsilon = \left( \frac{S}{1-S} \right), [m] = \left( \frac{m_o}{V_{aq}} \right), \text{мл/г.} \quad (4.20)$$

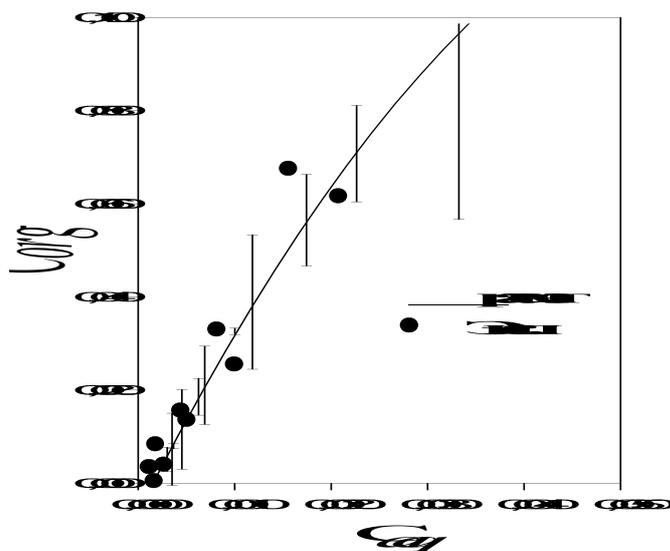
Контроль правильности результатов сорбции проводили сведением баланса распределения массы микрокомпонента во всех контактирующих фазах. Термодинамическое моделирование коллоидно-химических равновесий выполняли на основе данных по константам устойчивости гидроксокомплексов и произведениям растворимости гидроксидов с учетом ионной силы исследуемых растворов [237]. Для численного моделирования применяли программу Mathcad8, численные данные экспериментов обрабатывали методами нелинейного регрессионного анализа по программе Statistica, версия 5.0.

С целью выяснения коллоидно-химической природы процесса сорбции микрокомпонентов из водного раствора расплавом воска было проведено численное моделирование равновесий, связанных с выделением осадков индивидуальных гидроксидов при изменении рН в растворах микрокомпонентов при постоянной ионной силе и температуре. Результаты моделирования условий образования гидроксидов  $\text{La}(\text{OH})_{3,\text{coll}}$  и  $\text{Al}(\text{OH})_{3,\text{coll}}$  в зависимости от рН показали, рис.4.3,4.4а, что выбранные элементы образуют ионную систему из пяти катионных, молекулярных и анионных гидроксокомплексов, однако различие в растворимости их гидроксидов приводит к тому, что  $\text{La}(\text{OH})_{3,\text{coll}}$  ведет себя при выбранной концентрации металла как

слабоосновной гидроксид при  $\text{pH} > 6,5$ , тогда как  $\text{Al}(\text{OH})_{3,\text{coll}}$  проявляет амфотерные свойства и растворяется в области  $\text{pH} > 10$ , рис.4.3,4.4в. Такое различие в растворимости коллоидных гидроксидов позволяло однозначно интерпретировать их сорбционный переход в фазу расплава как коллоидно-химический процесс. Результаты сорбционных экспериментов показывают, рис.4.3,4.4в, что рассчитанные из термодинамических данных по растворимости изотермы распределения доли коллоидной формы гидроксида в исходном растворе  $\varphi$  в зависимости от  $\text{pH}$  совпадают в пределах погрешности с долей микрокомпонента, экстрагированного расплавом  $S$ . Полученные результаты позволяют заключить, что исследуемый экстракционный процесс не связан с переходом в органическую фазу ионно-молекулярных форм микрокомпонентов (поскольку в областях  $\text{pH}$  преобладания ионных форм микрокомпонентов величина  $S = 0$ ) и определяется только наличием коллоидной формы соответствующего гидроксида. Проверку зависимости между равновесными концентрациями металла в органической ( $C_{\text{org}}$ ) и водной фазах ( $C_{\text{aq}}$ ) согласно уравнению (4.10) осуществляли путем построения изотерм экстракции коллоида гидроксида марганца в относительно узком диапазоне  $\text{pH}$ . Выбор коллоидного раствора  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{\text{coll}}$  был основан на данных по влиянию  $\text{pH}$  на коэффициент экстракции марганца, рис.4.5, что позволяло исключить вклад вариации кислотности на результаты эксперимента. Найдено, что соотношение равновесных концентраций марганца в коллоидной форме описывается уравнением (4.10) при концентрации микрокомпонента  $C_{\text{aq}} < 2$  ммоль/л, а в целом подчиняется уравнению Лэнгмюра вида:



**Рис.4.5.** Изотерма экстракции коллоида  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{\text{coll}}$  в органическую фазу как функция pH. Начальная концентрация  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{\text{coll}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л.



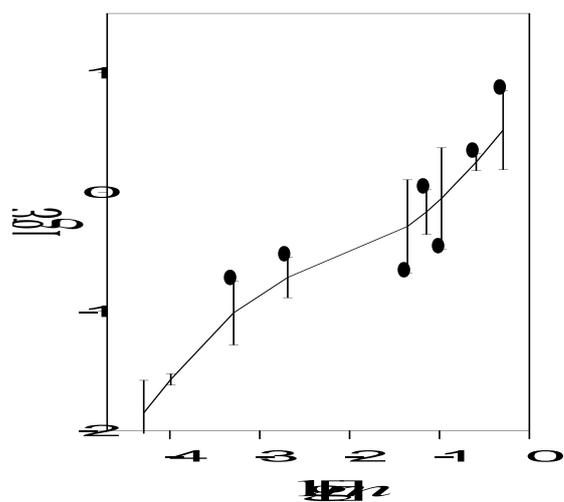
**Рис.4.6.** Изотерма экстракции коллоида  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{\text{coll}}$  в расплав воска.  $C_{aq} \equiv C_A$  - концентрация  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{\text{coll}}$  в равновесной водной фазе, моль/л;  $C_{org} \equiv C_B$  - концентрация  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{\text{coll}}$  в равновесной органической фазе, моль/кг; pH=5,04-5,70.

$$C_{org} = \frac{K_d C_{aq}}{1 + \left(\frac{K_d}{\Gamma}\right) C_{aq}} = \frac{(45,4 \pm 6,5) C_{aq}}{1 + (154 \pm 75) C_{aq}}, \quad (4.21)$$

где  $\Gamma$  - "емкость" органической фазы относительно содержания металла коллоидного гидроксида марганца, рис.4.6. Для условий эксперимента было найдено  $\Gamma = 2,57$  масс% Mn.

Согласно уравнению (4.10), коэффициент экстракции монодисперсного коллоида не зависит от соотношения количеств органической и водной фаз,  $[m]$  по (4.5), [327,339]. Однако даже в случае простейшего унимодального распределения коллоидных частиц по размерам, наблюдаемого в образцах природной воды [129,163], следует ожидать, что зависимость эмпирического коэффициента экстракции от параметра  $[m]$  будет определяться кинетической восстановления первоначального распределения коллоидных частиц по размерам по мере сорбции фракций наиболее мелких частиц [339] в условиях достижения эмпирического сорбционного равновесия [8,142,257].

Известно два основных кинетических сценария достижения сорбционной системой эмпирического равновесия при сорбции микрокомпонентов [257]. Наличие подвижной (лабильной) связи между различными формами разносорбирующихся частиц сорбата [8,142,257], когда скорость установления равновесия между ними значительно выше скорости переноса сорбирующихся форм в фазу сорбента, приводит к линейной зависимости величины наблюдаемого сорбционного отношения  $\varepsilon$  от  $[m]$ . Отсутствие подвижной связи, например, в следствие сложного механизма сорбции (см. раздел 2.3) означает что скорость установления равновесия между разносорбируемыми формами мала в сравнении со скоростью их переноса в фазу сорбента, что ведет к



**Рис.4.7.** Изотерма экстракции коллоидного  $Al(OH)_{3, coll}$  в зависимости от соотношения массы ( $m_0$ ) органической и объема ( $V_{aq}$ ) водной фаз. Точки - эксперимент, линия – результат регрессионного анализа по уравнению (2.7); начальная концентрация алюминия = 14,3 мг/л, рН = 7,9.

зависимости вида (2.7). Тогда соотношение  $\varepsilon = \varepsilon \square [m]$  не является линейным и имеет в логарифмических координатах вид кривой с перегибами [8]. Из-за существенной нелинейности математической формы изотермы (2.7), затрудняющей применение методов регрессионного анализа для оценки параметров сорбции по экспериментальным данным, было предложено тождественное (5) с физико-химической точки зрения уравнение (2.8). Последнее уравнение и его логарифмическая анаморфоза более удобны для вычисления параметров состояния ( $\tau_i$ ) и сорбции ( $k_i$ ) инертного сорбата [257] и были использованы для анализа изотерм коллоидно-химической экстракции при переменном отношении массы органической и объема жидкой фаз [327].

Форма полученных изотерм, типичный пример которых приведен на рис.4.7 показывает, что коэффициент экстракции не линейно зависит от параметра  $[m]$ . Так, волнообразный вид изотермы коллоидной экстракции гидроксида алюминия формально отвечают модели сорбции слабо связанных между собой форм [8]. Регрессионный анализ полученных данных подтвердил высокую степень их соответствия данной модели и уравнению (2.7): критерий Фишера для отношения дисперсий в экспериментальных точках и линии регрессии - 12,9, число слабосвязанных форм гидроксидного коллоида  $n = 2$ , их мольные доли -  $\tau_1 = 0,84 \pm 0,14$ ,  $\tau_2 = 0,12 \pm 0,09$ ; сортовые константы Генри -  $k_1 = 5,3 \pm 3,1$ , мл/г  $k_2 = 7500 \pm 5300$  мл/г; коэффициент корреляции для данной модели 0,93. Результаты обработки экспериментальных данных приведены на рис.4.7 в координатах уравнения (2.6) в логарифмическом масштабе.

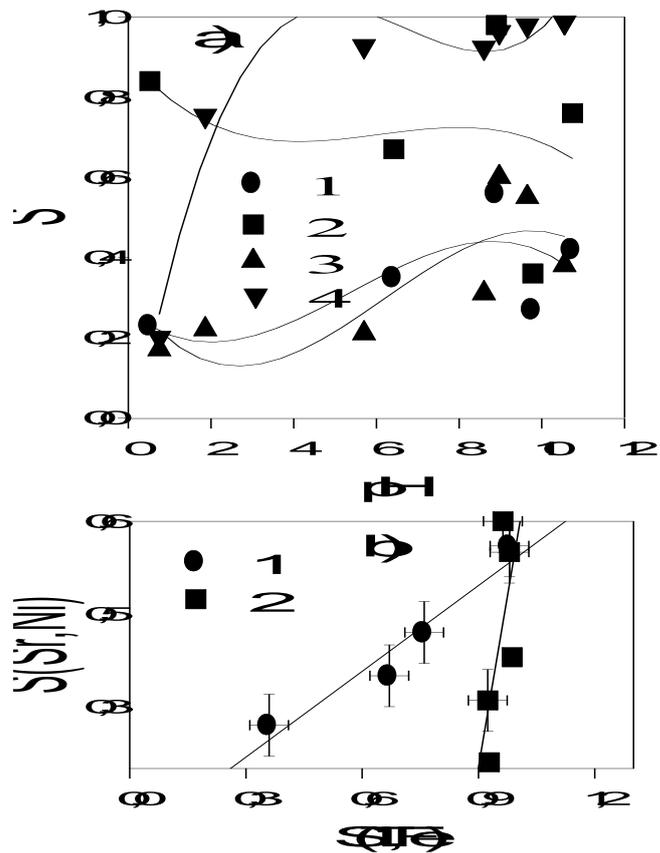
Выяснение причин наблюдаемого сорбционного поведения требуют более детального исследования. Однако те факты, что кинетическая инертность коллоидных частиц [337] наиболее полно

отвечает постулатам модели инертного сорбата, и доверительный интервал для найденных мольных долей и констант Генри разносорбирующихся форм гидроксидного коллоида весьма значителен, позволяют предположить, что наблюдаемое нами сорбционное поведение вызвано бимодальным характером распределения коллоидных частиц по размерам. С учетом зависимости  $K_{extr}$  от размера коллоида по (4.10), общая доля более мелкой фракции соответствует величине  $\tau_2$ , а значительно более крупной -  $\tau_1$ . В пределах сорбции каждой фракции коллоидов выполняется следующая из (4.10) линейная зависимость  $K_{extr}$  от  $[m]$ , рис.4.7.

Таким образом, на примере катионов, образующих гидроксиды основного ( $La(OH)_{3, coll}$ ) и амфотерного ( $Al(OH)_{3, coll}$ ) и кислого ( $MnO_2 \cdot nH_2O_{coll}$ ) характера показано, что сорбционный переход микрокомпонента из водной в несмешивающуюся химически инертную органическую фазу определяется его коллоидной составляющей, описывается уравнением Лэнгмюра и зависит от соотношения объемов (масс) водная фаза/органическая фаза.

#### **4.2.1. Поведение элементов – примесей при коллоидно-химической экстракции гидроксидных коллоидов в расплав парафина.**

Экспериментальное исследование сорбционных процессов в системе двух несмешивающихся фаз "водный раствор - расплав воска" показало, что самопроизвольный переход микрокомпонентов в химически инертную органическую фазу происходит преимущественно коллоидной форме, определяется соотношением эффективных размеров коллоидных частиц, коэффициентов

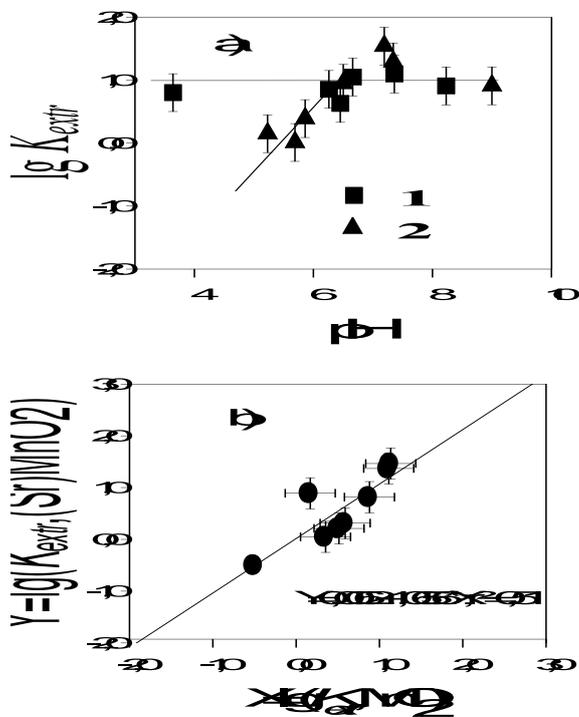


**Рис.4.8.** Экстракция микроколичеств Sr(II), Ti(IV), Ni(II), Fe(III), (а), и корреляция значений их сорбции расплавом воска (S) в зависимости от равновесного pH водной фазы (в).

Концентрация ионов в исходном растворе - 20 мг/л;

а): 1 - Sr, 2 - Ti, 3 - Ni, 4 - Fe; в): 1 - "Ti - Sr", 2 - "Fe - Ni"; изотермы получены при температуре  $65 \pm 5$  °С .

поверхностного натяжения "коллоид - жидкая фаза" и соотношением объемов фаз [327]. Согласно теоретическим представлениям о формировании следовых коллоидов [7-9], переход одних микрокомпонентов в форму истинных коллоидов в растворе, содержащем ионно-молекулярные формы других элементов (которые всегда присутствуют в реальных растворах в виде примесей) создает предпосылки для превращения последних в коллоиды адсорбционного типа (т.н. псевдоколлоиды). Формирование псевдоколлоидов может происходить за счет процессов ионного обмена, молекулярной сорбции, осаждения или эпитахии собственной фазы на коллоидных частицах [7-9]. Псевдоколлоидные формы микрокомпонентов в водных растворах обладают всеми физико-химическими признаками коллоидного состояния [7], что позволяет предположить возможность их участия в процессе коллоидно-химической экстракции наравне с истинными коллоидами. Однако в силу известной зависимости коэффициентов поверхностного натяжения на границе раздела фаз от активности сорбируемых компонентов в растворе, адсорбция химических форм элементов - примесей поверхностью коллоидных частиц должна приводить к значительному изменению коэффициентов поверхностного натяжения псевдоколлоидов [337]. Можно ожидать в этом случае появления широкого спектра коэффициентов коллоидно-химической экстракции примесных элементов при сохранении исходного распределения коллоидных частиц по размерам. Отличительной чертой коллоидно-химической экстракции псевдоколлоидных форм микрокомпонентов является также то, что этот процесс происходит в той области параметров раствора, где невозможно образование микрокомпонентом индивидуальной коллоидной фазы труднорастворимого соединения.



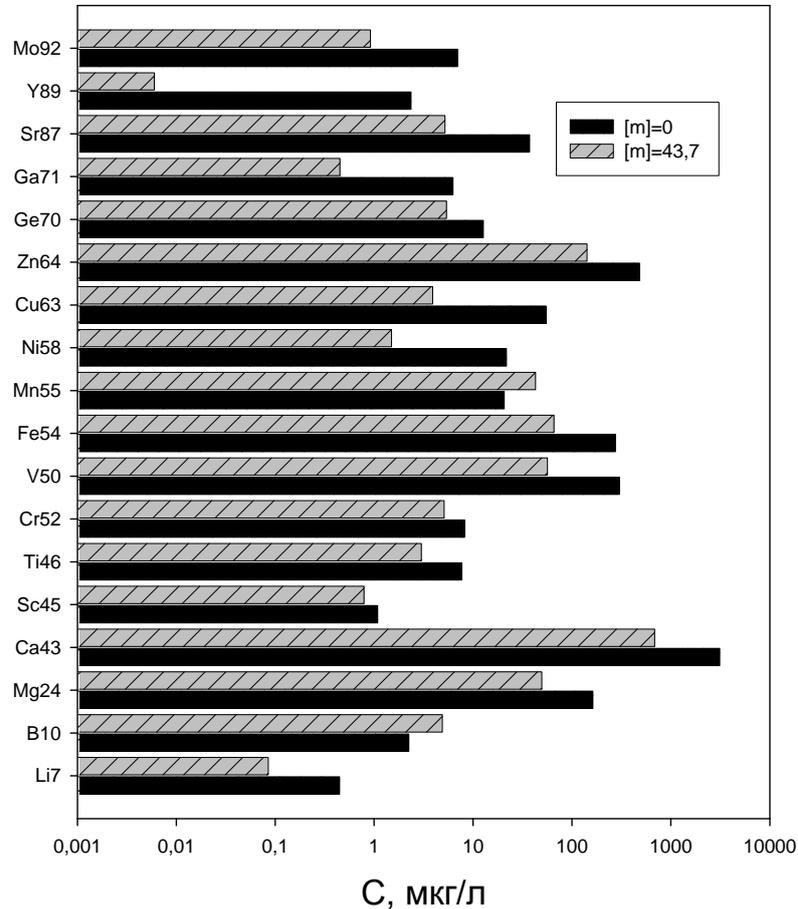
**Рис.4.9.** Сорбционное поведение микроколичеств  $MnO_2 \cdot nH_2O$  в присутствии следовых количеств Sr-90 при экстракции в расплав воска.  
 а) 1 - экстракция  $MnO_2 \cdot nH_2O$ , [327]; 2 - экстракция Sr-90 в присутствии  $MnO_2 \cdot nH_2O$ . в) - корреляция распределения марганца в виде  $MnO_2 \cdot nH_2O$  и стронция в виде псевдоколлоида  $(Sr)MnO_2$ .

Начальная концентрация  $MnO_2 \cdot nH_2O$  в водной фазе -  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T = 65 \pm 5$  °С.

В связи с этим, экспериментальное исследование сорбционного поведения микроэлементов - примесей в условиях коллоидно-химической экстракции гидроксидных коллоидов главного по уровню концентрации микрокомпонента, с целью проверки гипотезы о возможности соэкстракции псевдоколлоидных форм примесных элементов и оценки формальных характеристик их экстракции, представляется весьма важным.

Процедуры подготовки модельных растворов на отдельные группы микрокомпонентов, измерения и расчета коэффициентов экстракции в расплав воска подробно изложена ранее [327]. Начальную и конечную концентрации микрокомпонентов в исследуемых водных растворах контролировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Spectromass 2000 в режиме *RapiQuant*. При использовании радионуклида  $Sr - 90, SrCl_2$  применяли технику радиохимического сорбционного эксперимента, описанную в [6]. В экспериментах по соэкстракции примесей из природной воды с искусственно вводимым коллоидом гидроксидом алюминия была использована водопроводная вода с естественным набором примесей. По результатам анализа вычисляли долю микрокомпонента, сорбированного экстрагентом,  $S$ , в зависимости от отношения массы органической фазы и объема водной фазы, а также pH водной фазы. Коэффициент экстракции рассчитывали по формуле (4.20). Обработку экспериментальных данных и проверку их соответствия моделям [4,7] проводили методами нелинейного регрессионного анализа [327].

В процессе исследования коллоидно-химической экстракции из водного раствора расплавом воска совместно присутствующих групп микрокомпонентов было обнаружено, что параллельно



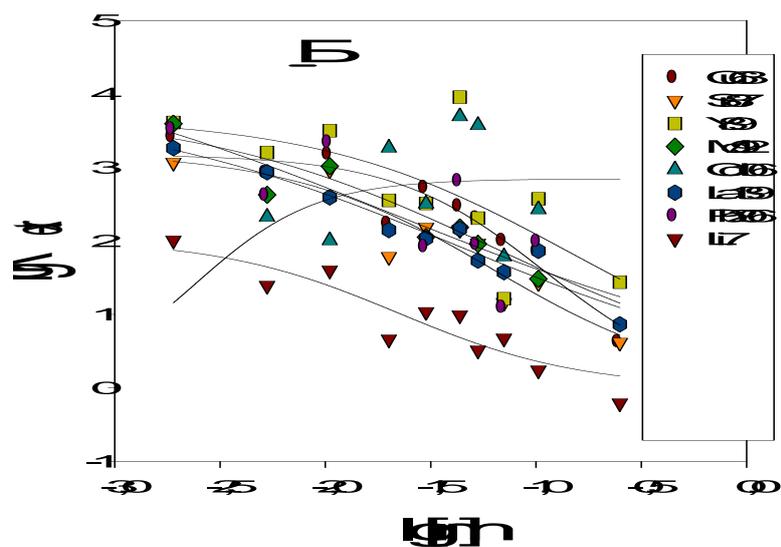
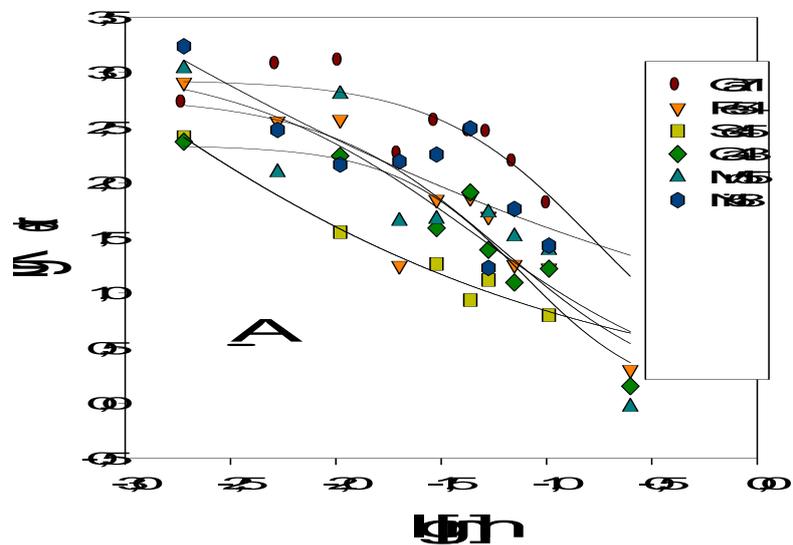
**Рис.4.10.** Пример изменения относительной концентрации микрокомпонентов ( $C$ , отн. ед.) при коллоидно-химической экстракции гидроксида алюминия в расплав воска при  $[m] = \left( \frac{m_o}{V_{aq}} \right) = 43,7$  г/л.

Указаны изотопы элементов, по которым производился анализ;  
 $pH=7,93$ ;  $T=65 \pm 5$  °C.

процессу распределения отдельных коллоидных гидроксидов имеет место переход в органическую фазу таких микрокомпонентов, которые не образуют в данном диапазоне рН индивидуальных коллоидных фаз и следовательно не могут переходить в органическую фазу в результате коллоидно-химического процесса [327]. Изотермы экстракции резко различающихся по кислотно-основным свойствам микрокомпонентов, - Sr(II), Ni(II), Fe(III), Ti(IV) при совместном присутствии в исследуемых растворах обнаруживают корреляцию в изменении их сорбируемости с рН, рис.4.8а. Переход в органическую фазу Fe(III), Ti(IV) сопровождается обогащением органической фазы катионами, не образующими в исследуемом диапазоне рН пересыщенных относительно гидроксида растворов (Sr(II), Ni(II)), причем наблюдается линейная зависимость между величинами сорбции соответствующих пар катионов, рис.4.8в.

Наиболее очевидное объяснение подобного поведения микрокомпонентов может быть основано на гипотезе о формировании микроэлементами Sr(II), Ni(II) в исходном растворе псевдоколлоидного состояния за счет сорбции катионов стронция коллоидными частицами гидроксидом титана и никеля - частицами гидроксида железа [8,9].

Проверку возможности коллоидно-химической экстракции псевдоколлоидов проводили в опытах по сорбции расплавом воска следовых количеств стронция, вносившихся в водный раствор хлорида натрия с радиоактивным индикатором Sr – 90 в виде SrCl<sub>2</sub>, рис.4.9. Сорбционным коллектором для хлорида стронция был выбран коллоидный раствор гидроксида марганца, MnO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O,



**Рис.4.11.** Изотермы коллоидно-химической соэкстракции микрокомпонентов водопроводной воды в расплав воска с гидроксидом алюминия в зависимости от отношения массы органической фазы к объему водной фазы  $[m]$ , г/л.  
 $C(\text{init})\text{Al} = 14,3 \cdot 10^{-3}$  г/л;  $\text{pH} = 7,93$ ;  $T = 65 \pm 5$  °C.

сорбционные свойства и условия формирования псевдоколлоидного состояния стронция на котором исследовались ранее (см. рис.4.5, 4.6) [6].

В частности в [6] показано, что адсорбция микроколичеств стронция из раствора хлорида натрия на коллоидном гидроксиде марганца становится заметной в области диссоциации слабокислотных протонных группировок при  $pH > 5$ . Как видно из рис.4.9а, эта особенность проявляется на изотерме экстракции Sr – 90 в расплав воска в присутствии гидроксида марганца. При  $5 < pH < 6,5$  коэффициент экстракции стронция логарифмически линейно возрастает с  $pH$  оставаясь меньше коэффициента экстракции марганца (рис.4.8а, кривая 2). После  $pH = 6,5$  разница в коэффициентах экстракции стронция и марганца исчезает, поскольку коэффициент распределения стронция на гидроксиде  $MnO_2 \cdot nH_2O$  достигает величины  $10^5$  мл/г, [280] и весь микрокомпонент (Sr – 90) приобретает форму сорбционного коллоида. Признаком перехода стронция в псевдоколлоидное состояние может служить линейная зависимость между логарифмами коэффициентов экстракции марганца и стронция при  $pH > 6,5$ . Как видно из рис.4.9в, такая зависимость действительно наблюдается в области преобладания псевдоколлоидного состояния стронция,  $(Sr)MnO_2$ .

Картина массопереноса естественных микрокомпонентов из водной в органическую фазу при экстракции гидроксида алюминия в расплав воска подтверждает возможность совместного концентрирования как истинно коллоидных, так и псевдоколлоидных форм микрокомпонентов по коллоидно-химическому механизму. На рис.4.10. приведен пример изменения концентраций микрокомпонентов при экстракции гидроксида

алюминия в экспериментах с переменной массой органической и водной фаз,  $[m]$ . По величине рН и уровню начальной концентрации в водной фазе можно предположить, что ряд присутствующих в водопроводной воде микрокомпонентов (Sr, Pb, Eu, Y, Ga, Cr, Ni, Sc) переходят в органическую фазу в форме псевдоколлоидов, адсорбируясь на основном коллекторе - гидроксиде алюминия. Для другой части микрокомпонентов (Ge, Zn, Mn, Fe, Ti, Al) с термодинамической точки зрения вероятно образования коллоидной фазы труднорастворимого гидроксида с последующей сорбцией частиц гидроксида расплавом воска. Далее будет показано, как наблюдаемое различие в экстракционном поведении микрокомпонентов может быть использовано для количественного определения типа коллоидного состояния отдельных микрокомпонентов в растворах.

Характер зависимости коэффициентов экстракции от параметра  $[m]$ , - горизонтальные изотермы со спадающей правой ветвью в области больших масс органической фазы (см. рис.4.11.), традиционно рассматривают как результат присутствия в водной фазе несорбирующихся форм микрокомпонента [8]. По-видимому, в обсуждаемом механизме сорбции появление несорбирующихся частиц вызвано наличием ионно-молекулярных форм микрокомпонентов, равновесных со своими псевдоколлоидами и/или истинными коллоидами. Количественный анализ данных рис.4.11 в рамках модели сорбции слабо взаимодействующих форм сорбата [8,225,237] подтверждает выполнение этой модели в экспериментах по коллоидно-химической экстракции микрокомпонентов из водопроводной воды. В качестве примера можно привести данные по экстракции микроколичеств Fe, Ga,

которые характеризуются следующими параметрами двухсортовой модели [327], ( $n=2$ ):

$$\text{Fe: } \tau_1 = 0,59 \pm 0,02, \quad k_1 = 7500 \pm 6500, \tau_2 = 0,41 \pm 0,02, \quad k_2 = 0, \quad (4.22)$$

$$\text{Ga: } \tau_1 = 0,75 \pm 0,02, \quad k_1 = 1360 \pm 330, \tau_2 = 0,25 \pm 0,02, \quad k_2 = 0. \quad (4.23)$$

Здесь  $\tau_1$ ,  $k_1$  - мольная доля и сортовая константа Генри для сорбирующейся (коллоидной) формы микрокомпонента,  $\tau_2$  - мольная доля несорбирующейся формы ( $k_2 = 0$ ). Для обоих примеров коэффициент корреляции регрессии по данной модели не ниже 0,95, величина критерия Фишера более 25 отн.ед. при числе степеней свободы 8.

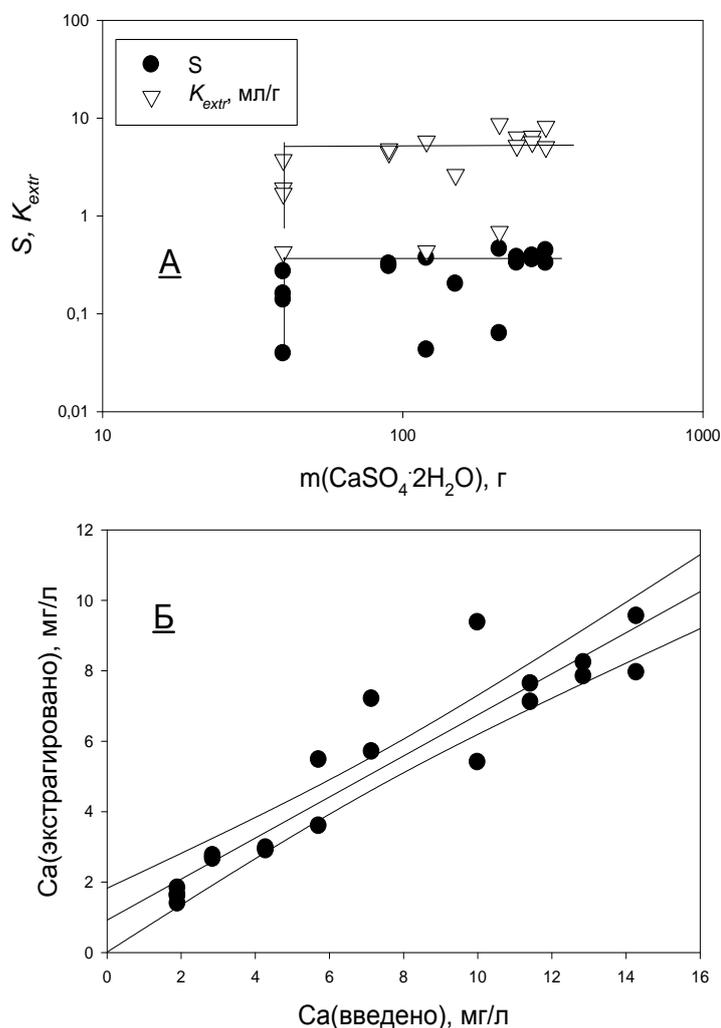
Таким образом коллоидный перенос микрокомпонентов в органическую фазу характерен не только для коллоидных форм гидроксидов элементов, но и для псевдоколлоидного состояния, возникающего за счет сорбции микрокомпонентов на гидроксиде - коллекторе. Изотермы экстракции из водной фазы, в которой сосуществуют истинные, и/или псевдоколлоиды (сорбируемые) и молекулярно растворенные формы микрокомпонентов (несорбируемые по коллоидно-химическому механизму) могут быть количественно описаны на основе известной модели сорбции слабо взаимодействующих форм сорбата.

#### **4.2.2. Экстракционное поведение микроколичеств сульфатов и карбонатов кальция и стронция в системе «электролит - расплав парафина».**

Результаты исследования физико-химического состояния техногенных радионуклидов в природной воде, а также сорбционного поведения микрокомпонентов – катионов 1-, 2- и 3-х зарядных элементов по отношению к сульфату кальция, приведенные в разделе 3.3.3 показывают, что фаза гипса обладает

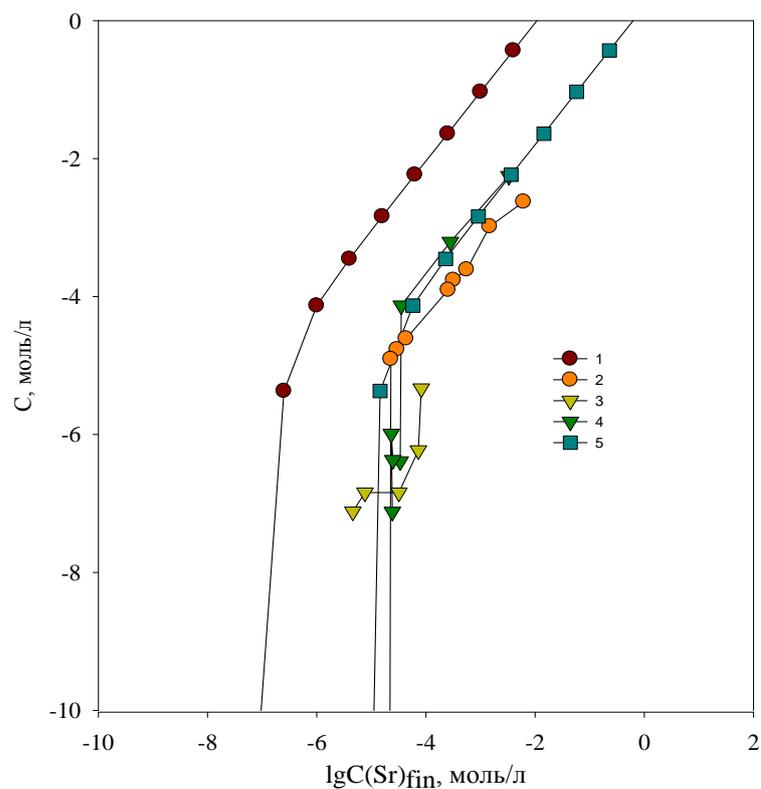
заметным сродством к этим микрокомпонентам и может быть ответственна за формирование сорбционных коллоидов с их участием в условиях пресноводных водоемов. В связи с этим важное прикладное значение приобретает сорбционное концентрирование микроколичеств сульфата кальция из водной фазы по механизму коллоидно-химической экстракции, поскольку его извлечение означает возможность очистки водной фазы и от микроколичеств гипса, и от микроколичеств адсорбированных им радиоактивных и стабильных элементов.

Эксперименты по экстракционному извлечению микроколичеств гипса показали возможность его эффективного извлечения из водного раствора фазой неполярного растворителя, что согласуется с результатами термодинамического моделирования. На рис. 4.12А приведены типичные изотермы экстракции микроколичеств кальция в форме гипса из модельного раствора, имитирующего по своему составу озерную воду. Резкий излом на изотермах экстракции соответствует переходу системы из области ионно-молекулярного состояния ионов кальция (где сорбция по коллоидно-химическому механизму отсутствует) к состоянию пересыщения относительно фазы гипса. В области пересыщенных растворов коэффициент экстракции кальция сохраняется постоянным в диапазоне его концентраций 2-20 мг/л, рис.2.14Б, Совпадение области преобладания пересыщенных растворов относительно фазы гипса с областью экстракции кальция говорит о том, что сорбционное поведение кальция согласуется с представлениями о межфазном переносе коллоидов на уровне микроконцентраций, изложенными в разделе 4.1. Более сложная картина коллоидно-химической экстракции наблюдается при исследовании пересыщенных



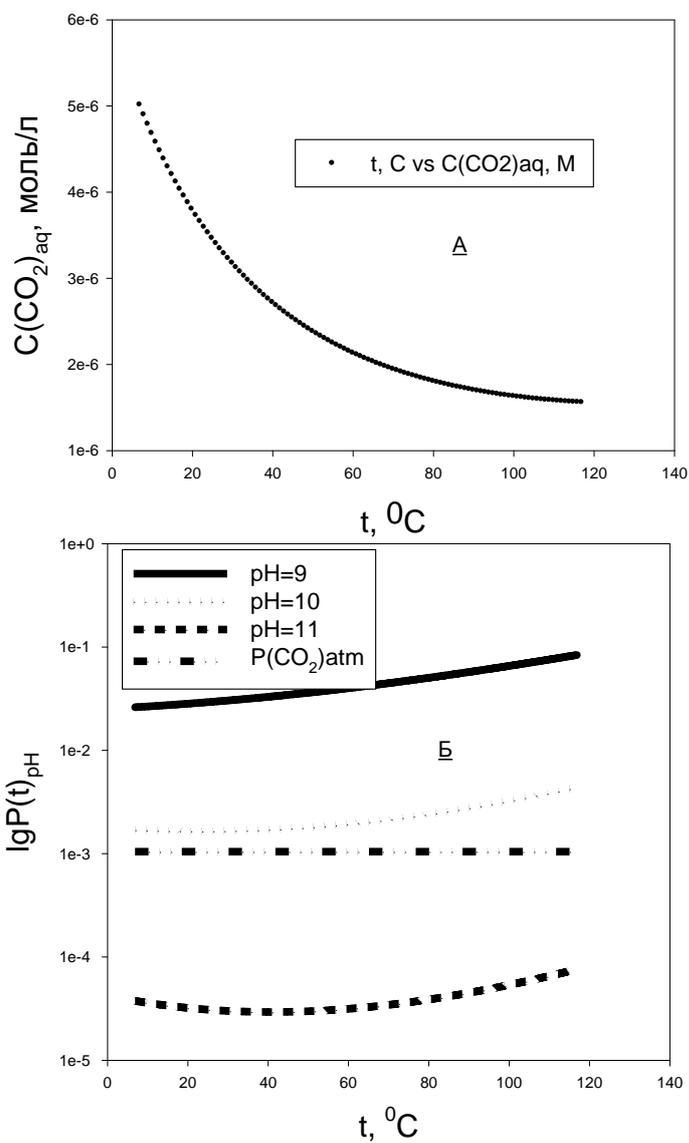
**Рис.4.12.** Изотермы экстракции кальция из озерной воды ( $pH = 7,2$ ) в расплав парафина в зависимости от массы введенного сульфата кальция (А) и соотношение концентраций введенного и экстрагированного кальция в водной фазе (Б).

Масса парафина 0,97-0,99 г; объем водной фазы 50 мл; температура расплава  $85^{\circ}C$ . Концентрации  $Ca(введено)$  и  $Ca(экстрагировано)$  приведены для раствора после 5000-кратного разбавления (определение методом ICP-MS, прибор Spectromass2000); центральная прямая – линия регрессии, верхняя и нижняя кривые – границы доверительного интервала линейной регрессии.



**Рис.4.13.** Результаты термодинамического моделирования процесса осаждения  $\text{SrCO}_3$  в объеме раствора для  $22^\circ\text{C}$  (1) и  $85^\circ\text{C}$  (5); двух параллельных экспериментов по определению концентрации  $\text{SrCO}_3$ , экстрагированного в парафин (2, 4); определения концентрации стронция, сорбированного стенками пробирки (3) в условиях экстракции (2, 4).

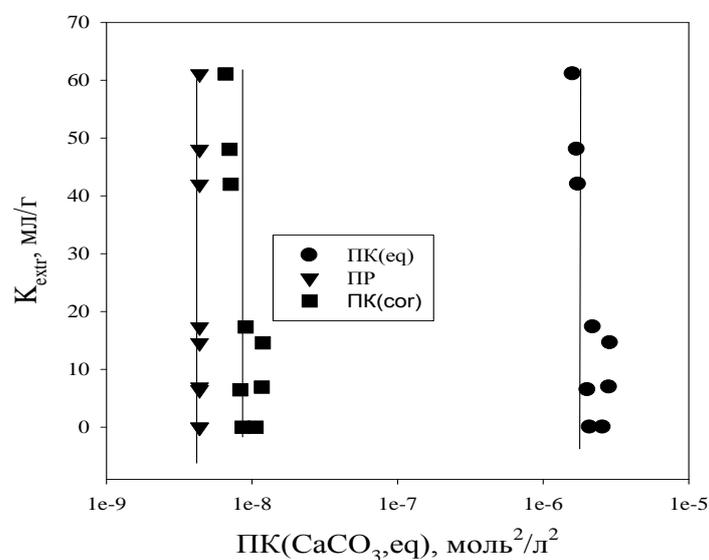
Температура системы  $85^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}=8,8$ ; концентрация  $\text{C}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ : начальная -  $0,05$  моль/л, равновесная при  $85^\circ\text{C}$  -  $0,00127$  моль/л;  $\text{C}(\text{Sr})_{\text{fin}}$  - равновесная концентрация стронция в водной фазе.



**Рис.4.14.** Расчетные зависимости концентрации углекислого газа в растворе электролита с  $\text{pH}=7$  (А) и давления  $\text{CO}_2$  над 0,05 моль/л раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , равновесным с атмосферным воздухом при различных  $\text{pH}$  (Б) как функции температуры, по данным [235].



карбонатных растворов. На рис.4.13, кривая 1, приведены результаты термодинамического моделирования изменения концентрации твердой фазы в процессе образования карбоната стронция при постоянной концентрации осадителя  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и переменной концентрации катионов стронция. Сравнение этой величины с экспериментально определенной концентрацией выделившегося  $\text{SrCO}_3$ , в зависимости от равновесной концентрации стронция в водной фазе в двух параллельных экспериментах по экстракции  $\text{SrCO}_3$  в парафин рис.4.13, кривые 2 и 4 показывает значительное различие сравниваемых данных. Видно, что пересыщение относительно карбоната кальция, требуемое для его экстракции в расплав парафина, соответствует концентрации стронция в водной фазе на два порядка более высокой в сравнении с термодинамическим значением при температуре  $22^\circ\text{C}$ . Различие объясняется значительной температурной зависимостью как величины произведения растворимости карбоната стронция, так и растворимости углекислого газа воздуха в растворах электролита с различными значениями pH, рис.4.14, [245]. В условиях эксперимента рис.4.13 соотношение температуры экстракции и равновесного pH в открытой системе привело к тому, что концентрация свободного карбоната натрия уменьшилась с 0,05 моль/л до 0,0012 моль/л за счет уравнивания давления углекислого газа над раствором карбоната с парциальным давлением в воздухе, рис.4.14Б. Уменьшение равновесной концентрации карбоната в экстракционной системе при повышенной температуре подтверждается данными по спонтанному осаждению карбоната стронция на поверхность стенок. В разделе 3.3.1 нами было показано, что перераспределение ионов стронция между стенками



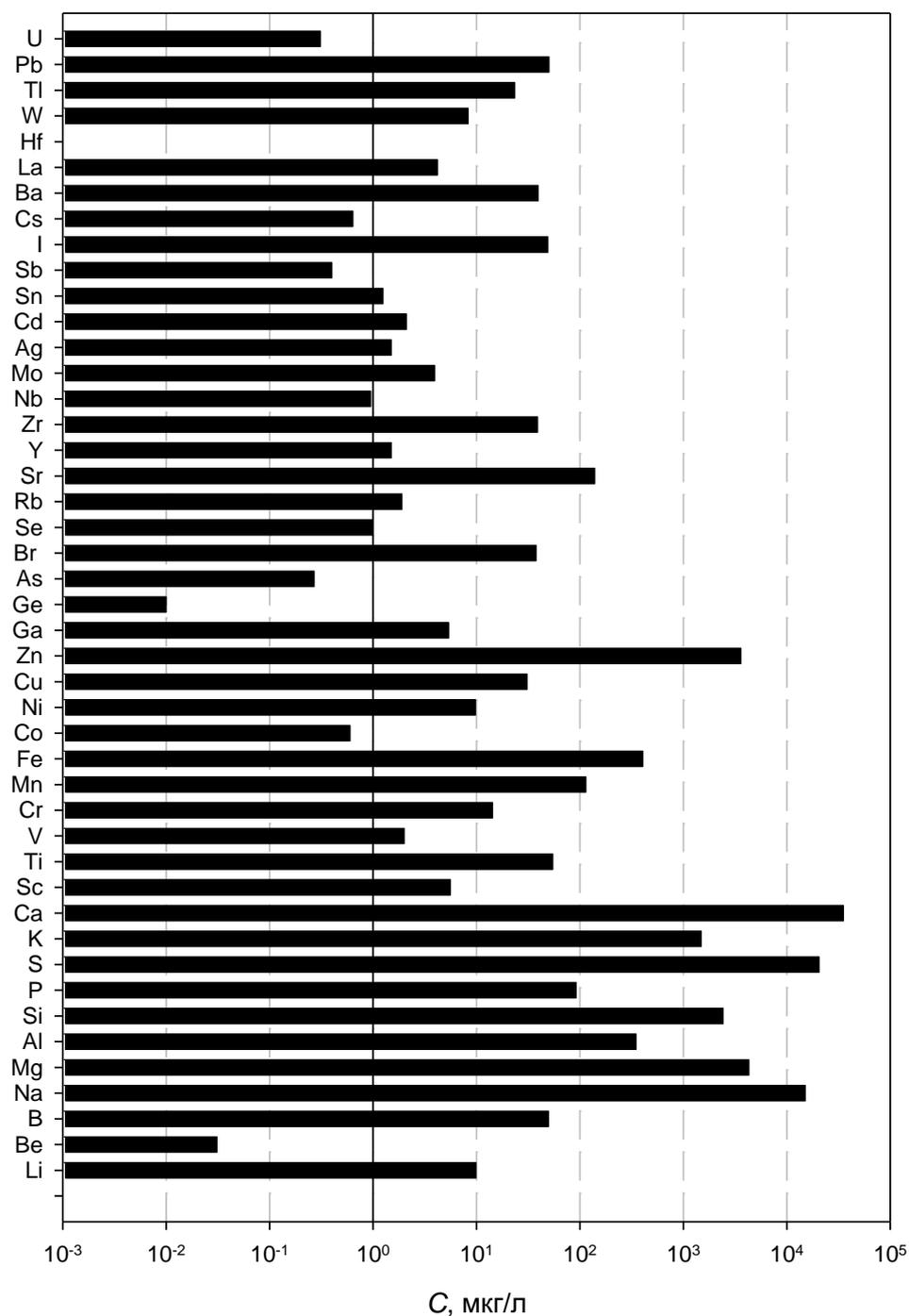
**Рис.4.16.** Зависимости коэффициента экстракции кальция ( $K_{extr}$ ) парафином от произведения концентраций (ПК) при температуре системы - 85 °С [345].

ПК(eq) - произведение аналитических концентраций  $[Ca][CO_3]$ , моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>; ПР - термодинамическое произведение растворимости карбоната кальция при 85 °С; ПК(corr) - произведение активностей с учетом температурных зависимостей растворимости  $CO_2$  в электролите, pH и активностей растворенных компонентов электролита.

посуды и раствором характеризуются резким скачком в области концентраций, соответствующих образованию насыщенного раствора карбоната стронция и ростом кристаллов карбоната на поверхности раздела фаз, рис.3.14, 3.15. Аналогичное поведение стронция можно наблюдать при его экстракции в форме карбоната: перераспределение стронция между водной и органической фазой сопровождается скачкообразным ростом концентрации стронция на стенках посуды, рис.4.13, кривая 3. Поэтому, расчетные данные по образованию карбоната стронция при температуре экстракции 85<sup>0</sup>С, рис.4.13, кривая 5, согласуются с результатами экспериментов по экстракции SrCO<sub>3</sub> в расплав парафина, кривые 2, 4. Результаты моделирования процесса формирования карбоната стронция при повышенных температурах показывают также, что при рН > 11 равновесная концентрация карбонат – ионов в растворе практически не зависит от температуры и давления углекислого газа в воздухе, рис.4.14Б. В этом диапазоне рН расчет области преобладания пересыщенных растворов не требует корректировки равновесной концентрации, что подтверждают результаты экстракционных экспериментов при рН=11,8, приведенные на рис.4.15: скачок на изотерме экстракции карбоната стронция совпадает со скачком образования карбоната стронция в растворе при изменении концентрации C(Sr)<sub>fin</sub>. Подобная зависимость имеет место и при исследовании экстракционного поведения карбоната кальция, рис.4.16.

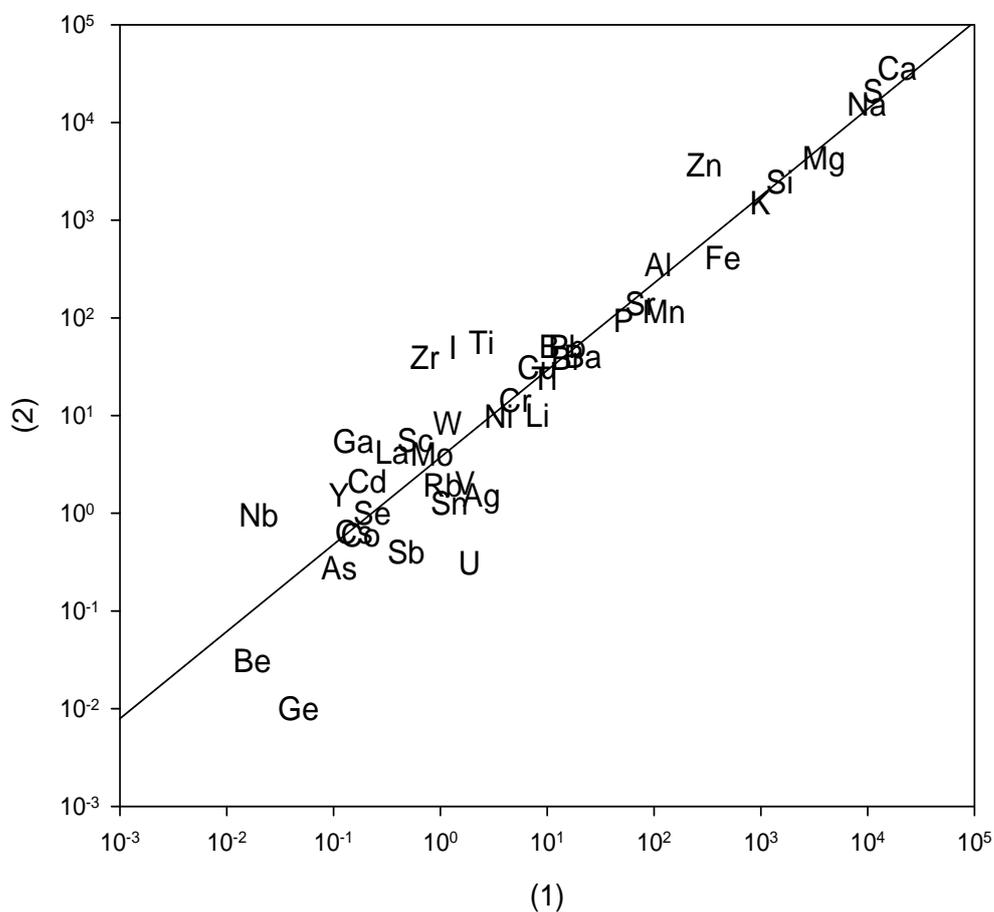
### ***4.3. Определение долей ионного и коллоидного состояния микрокомпонентов в пресной воде методом коллоидно-химической экстракции.***

Теоретические и экспериментальные результаты, приведенные в данной главе показывают, что самопроизвольный перенос микрокомпонентов из водного раствора в неполярные или слабо полярные растворители (коллоидно-химическая экстракция) происходит только в том случае, если его физико-химическое состояние определяется как состояние коллоида [311]. Обсуждавшиеся в первой главе ограничения фильтрационных методов концентрирования следовых коллоидов могут быть преодолены при использовании физико-химических процессов межфазного распределения, основанных на различие механизмов взаимодействия ионно-молекулярного и коллоидного состояний микрокомпонентов с контактирующими фазами. Это делает коллоидно-химическую экстракцию перспективным экспериментальным приемом, позволяющим определять абсолютную концентрацию и соотношение ионно-молекулярного (несорбирующегося) и коллоидного (сорбирующегося) состояния стабильных и радиоактивных элементов в водном растворе [288, 239]. Специфическое по отношению к неполярным растворителям сорбционное поведение микрокомпонентов, образующих как собственную коллоидную фазу, так и коллоиды адсорбционного типа может быть использовано для интегральной оценки соотношения ионно-молекулярного (несорбирующегося) и коллоидного (сорбирующегося) форм состояния стабильных и радиоактивных элементов в водном растворе в рамках метода коллоидно-химической экстракции [288, 289].

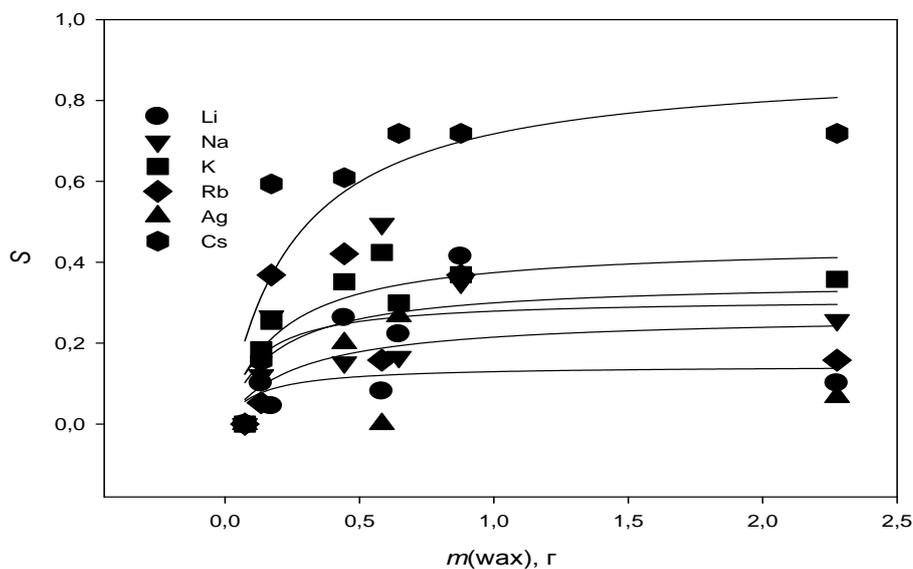


**Рис.4.17.** Средний состав водопроводной воды (pH=7,6), использованной для определения доли коллоидной формы микроэлементов.

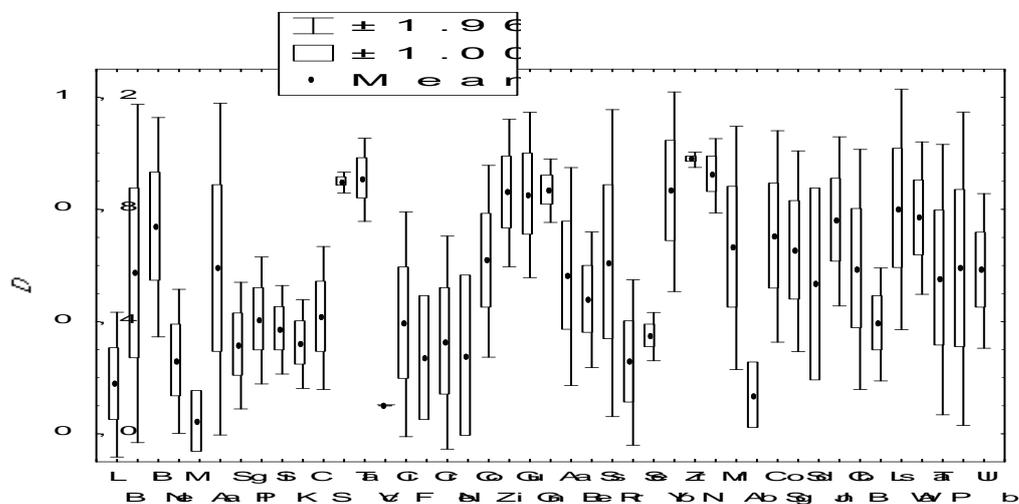
Концентрация элементов (C) определена методом ICP-MS [327].



**Рис.4.18.** Сравнение результатов определения химических элементов в исходной водопроводной воде (1) и той –же пробе после контакта с расплавом парафина (2). Растворы подкислены до концентрации 2% азотной кислоты. Содержание элементов – мкг/л.



**Рис.4.19.** Типичная изотерма экстракции ( $S$ ) микроэлементов из водопроводной воды в расплав парафина при изменении массы парафина,  $m(\text{wax})$ .

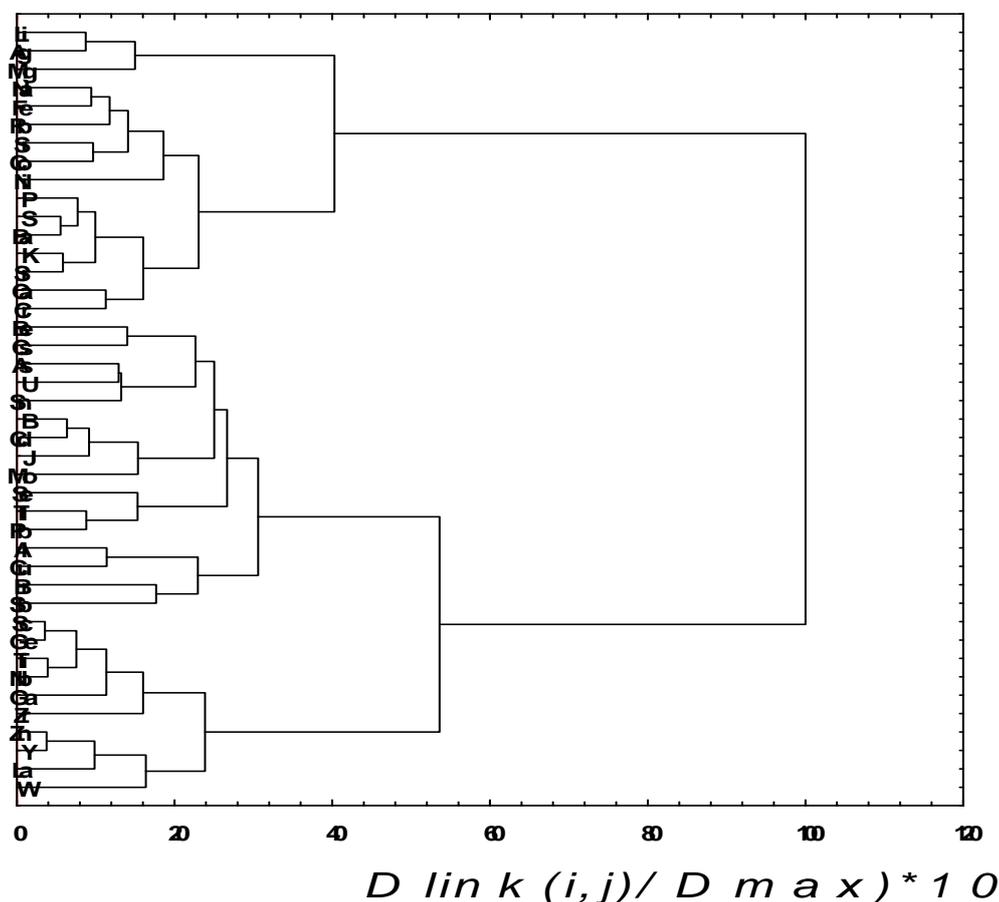


**Рис.4.20.** Статистическая оценка средней доли коллоидной формы микрокомпонентов ( $D$ ), экстрагируемых расплавом парафина из пробы водопроводной воды по результатам эксперимента с переменной массой парафина “ $S$ - $m(\text{wax})$ ”.

Mean - среднее значение  $S$  для микрокомпонента; Std. Dev. - средняя квадратическая погрешность оценки среднего значения  $S$ , выполненная по результатам эксперимента с переменной массой.

С целью экспериментальной проверки возможности наблюдения коллоидного состояния стабильных и радиоактивных элементов в питьевой воде методом коллоидно-химической экстракции, при естественных физико-химическом состоянии и уровне концентрации анализируемых микрокомпонентов, было выполнено исследование процесса их экстракции в расплав парафина [327].

Опыты по экстракции выполняли методом вариации отношения объемов органической и водной фаз, что позволяло одновременно определять соотношение сорбирующейся и несорбирующейся форм каждого из контролируемых химических элементов, а также получать минимально необходимую статистическую выборку данных по сорбции. Эксперименты были выполнены на пробах свежееотобранной водопроводной воды, средний состав которой определен методом ICP-MS Spectromass 2000 [327, 347] и приведен на рис.4.17. Поскольку парафин не является химически чистым веществом, взаимодействие его расплава с водой может приводить к дополнительному загрязнению исследуемого раствора неорганическими катионами. Для контроля возможного поступления примесей из парафина в водную фазу выполняли следующую процедуру: расплав парафина при температуре сорбционных экспериментов предварительно приводили в контакт с 2% раствором азотной кислоты в течение двух часов, охлаждали и отмывали водой до нейтральной реакции промывных вод. После контакта навески обработанного парафина с пробой водопроводной воды при температуре 85 °С определяли содержание всех контролируемых элементов в водной фазе и сравнивали уровень содержания элементов до и после контакта. Как показывают результаты сравнительного анализа, рис.4.18, содержание таких микроэлементов, как Ge, Nb, U, Zr, J, Ti, Zn заметно превышает их



**Рис.4.21.** Кластерная диаграмма результатов экстракции микрокомпонентов из водопроводной воды в расплав парафина ( $S$ ), полученная методом полного связывания с евклидовой оценкой расстояния между элементами кластера [346].

$Dlink(i,j)$  - расстояние между элементами матрицы значений  $S$  для двух произвольно выбранных микрокомпонентов с индексами « $i$ » и « $j$ »;  $Dmax$  - наибольшее из значений по всей выборке  $Dlink(i,j)$ ;  $k$  - общее число значений для микрокомпонента по результатам экстракционного эксперимента.

$$Dlink(i,j) = \left[ \sum_k (S_{ik} - S_{kj})^2 \right]^{1/2} .$$

концентрацию в водопроводной воде и является следствием выноса из парафина. Поэтому выводы относительно коллоидно-экстракционного поведения этих микрокомпонентов следует относить к их состоянию в воде измененного состава.

Эксперименты по коллоидно-химической экстракции проводили в термостате при температуре 85 °С изменяя соотношение объема водной фазы (10 мл) и массы твердого парафина после его кислотной очистки. После контакта раствора с расплавом воска в течение 2-х часов при периодическом перемешивании пробирки с расплавом быстро охлаждали, отбирали аликвоту 100 мкл водной фазы и проводили ее элементный анализ после разбавления в 10 раз в 2% азотной кислоте квалификации «осч». Данные элементного анализа водных растворов после коллоидно-химической экстракции сравнивали с составом раствора, полученного путем подкисления равновесного с парафином раствора до концентрации 2% по азотной кислоте (при разбавлении менее 0,2%) и приведении этого раствора в равновесие с расплавом той же пробы парафина при 85 °С.

Обработку результатов измерений с целью вычисления доли каждого из контролируемых микрокомпонентов, экстрагированных в расплав парафина (*S*) проводили описанным ранее методом [327]. Статистическую обработку экспериментальных данных выполняли методами хемометрического анализа [346] с помощью программы Statistica v.5.0.

Из рис.4.17 и 4.18 следует, что главными элементами в воде, склонными к гидролизу и образованию гидроксидных коллоидов являются Al, Si, Fe и Mn. Гидроксиды этих элементов обладают низкой растворимостью и высоким сорбционным сродством по отношению к микроэлементам в растворах с низкой ионной силой [8,9,74]. Можно ожидать, что качественная картина коллоидного

состояния будет определяться собственными гидроксидными коллоидами этих элементов и образованными с их участием коллоидами сорбционного типа. Результаты проведенного ранее исследования поведения элементов-примесей при их совместной коллоидно-химической экстракции в расплав парафина с коллектором - гидроксидом алюминия показали, что двух- и трехзарядные катионы способны переходить в органическую фазу в виде коллоидов сорбционного типа [348]. Естественное значение рН и содержание алюминия в исследуемой водопроводной воде имеет тот же порядок величины, что и в экспериментах [348], поэтому адсорбционные коллоиды должны наблюдаться для таких элементов, как Sc, Ga, Ni, Sr, La, Pb, Li, Y.

Экстракционные эксперименты, выполненные в условиях изменения массы экстрагента по описанной выше методике показали, рис.4.19, что выбранный диапазон изменения массы парафина обеспечивает практически постоянную степень извлечения каждого из микрокомпонентов в органическую фазу  $S$ , которая согласно [348] равна мольной доле их коллоидов ( $D$ ). Поэтому доля коллоидной составляющей физико-химического состояния анализируемых элементов была оценена как средняя величина  $S$  для каждой изотермы сорбции данного элемента, рис.4.19. Найденные таким образом средние значения  $D$  для проанализированных химических элементов приведены совместно со средними квадратическими погрешностями оценки  $D$  на рис.4.20.

Обобщение полученных данных было выполнено кластерным анализом методом полного связывания с евклидовой мерой расстояния между сравниваемыми элементами (значениями  $D$ )[346]. Полученная этим методом диаграмма, рис.4.21, позволяет выделить следующие группы химических элементов по средней величине

доли коллоидов в водопроводной воде, определенной экстракционным методом: группа 1 – Li, Ag, Mg и Na, Fe, Rb, Si, Co, для которой  $D$  значимо не отличается от нуля,  $D \approx 0$ ; группа 2 – S, Ba, K, Sr, Ca, Cr, для элементов которой доля коллоидов от их общей концентрации составляет  $D \approx 0,2-0,4$ ; группа 3 – Be, Cs, As, U, Sn, и B, Cd, J, Mo, Se, Tl, Pb, Al, Cu, Br, Sb с общей долей коллоидов для каждого из микроэлементов  $D \approx 0,4-0,6$ ; 4 – группа, для которой коллоидное состояние является основной формой – Sc, Ge, Ti, Nb, Ga, Zr, Zn и Y, La, W,  $D \approx 0,6-0,8$ .

Прежде всего, видно, что легкие элементы 1-й и 2-й групп не экстрагируются из водопроводной воды в расплав парафина, что соответствует их преимущественно ионному состоянию в растворе и согласуется с коллоидно-химическим механизмом сорбции. Исключение составляет железо, для которого термодинамическая оценка доли аморфного коллоида FeOОН при концентрации железа  $7,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л, pH=7,6 и в отсутствии посторонних комплексов составляет 99,5% [287]. Наблюдаемое несоответствие между равновесным и наблюдаемым значениями доли коллоидного состояния для железа можно объяснить следующим. Термодинамическая оценка доли аморфного FeOОН в водопроводной воде основана на предположении, что состояние железа в воде определяется валентностью Fe(III). Однако, при контакте воды с материалом трубопровода (оцинкованное железо) редокс – потенциал воды уменьшается за счет защитного действия цинка. Этот процесс должен сопровождаться одновременным повышением концентрации двухвалентного железа и ионов цинка в воде. Последний вывод согласуется с наблюдаемой высокой концентрацией цинка, рис.4.17. Следовательно, измеряемая в

экстракционных экспериментах доля коллоидного состояния железа  $D(Fe^{3+}) = 0,3 \pm 0,2$  может быть отнесена к доле Fe(III) в общем балансе этого элемента. Предполагая, что мольная доля ионов Fe(II) в воде составляет 0,7 от его общего содержания, редокс-потенциал воды составляет -0,07 В [306], что не противоречит реально измеряемым потенциалам воды при контакте с железом [349].

Элементы, отнесенные ко второй группе образуют преимущественно ионно-молекулярное состояние, и по своему составу склонны к образованию при повышенной температуре труднорастворимого сульфата кальция или двойных сульфатов. Третья группа наиболее многочисленна и включает алюминий, - потенциально коллоидобразующий элемент. Применение результатов моделирования равновесного процесса образования гидроксида алюминия и его коллоидно-химической экстракции [348] показывают, что при начальной концентрации алюминия в воде  $1,30 \cdot 10^{-5}$  моль/л и  $pH=7,6$  мольная доля гидроксида алюминия составляет 0,89, что согласуется с определенной нами величиной  $D = 0,6 \pm 0,4$ , рис.4.20.

Элементы четвертой группы проявляют в нейтральных водных растворах коллоидные свойства и могут образовывать как истинно коллоидное состояние (Ti, Zr, Nb, Ge), так и коллоиды сорбционного типа (Y, La, Sc) [7-9,74,].

Приведенные данные показывают, что коллоидно-химическая экстракция в условиях переменного отношения объемов водной и органической фаз позволяет выполнять оценку интегральной доли коллоидного состояния элементов, а в некоторых случаях их валентных форм вне зависимости от размеров экстрагируемых коллоидных частиц и может служить, наряду с традиционными

методами, дополнительным источником информации о фазовом состоянии микрокомпонентов в сложных по составу водных растворах.

Приведенный пример показывает, что коллоидно-химическая экстракция может служить, наряду с традиционными методами [288, 289] независимым источником информации о фазовом состоянии микрокомпонентов в сложных по составу водных растворах.

#### **4.4. Выводы**

Впервые в рамках термодинамического подхода проанализированы условия самопроизвольного распределения частиц монодисперсного коллоида (S), образованного труднорастворимым соединением микрокомпонента, между несмешивающимися жидкостями "А" и "В" объемом  $V_A$ ,  $V_B$  с неизменной границей раздела. Показано, что массоперенос коллоидных частиц происходит в направлении из фазы "А" с большим поверхностным натяжением  $\gamma_{SA}$  в фазу "В" с меньшим поверхностным натяжением  $\gamma_{SB}$ , и сопровождается укрупнением коллоидных частиц в фазе "В". Соотношение равновесных аналитических концентраций микрокомпонента, ассоциированного с коллоидом в фазах "А" и "В",  $C_{A,B}$ , выражается для изотермно-изобарических условий в форме, аналогичной закону Генри, константа  $K_{extr} = \frac{\gamma_{SA} R_B}{\gamma_{SB} R_A}$  определяется отношением межфазных поверхностных натяжений и размеров коллоидных частиц ( $R_{A,B}$ ) в фазах "А" и "В".

На примере катионов, образующих гидроксиды основного ( $\text{La}(\text{OH})_{3,\text{coll}}$ ) и амфотерного ( $\text{Al}(\text{OH})_{3,\text{coll}}$ ) и кислого ( $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{\text{coll}}$ ) характера доказано, что сорбционный переход микрокомпонента из водной в органическую фазу определяется его коллоидной составляющей, описывается уравнением Лэнгмюра и зависит от соотношения объемов (масс) водная фаза/органическая фаза.

Экспериментальные данные по коллоидно-химической со-экстракции примесных микрокомпонентов в системе "растворов  $\text{NaCl}$  - гидроксидный коллоид - расплав воска" показывают, что перенос гидроксидных коллоидов микрокомпонентов вызывает переход в органическую фазу элементов-примесей в состоянии адсорбционного коллоида (псевдоколлоида). Изотермы экстракции из водной фазы, в которой сосуществуют псевдоколлоиды(сорбируемые) и молекулярно растворенные формы (несорбируемые по коллоидно-химическому механизму) микрокомпонентов - примесей могут быть количественно описаны на основе известной модели сорбции слабо взаимодействующих форм сорбата.

Приведены примеры описания конкретных коллоидно-химических систем и показана возможность выделения представительного числа микрокомпонентов из пресной воды экстракцией их коллоидных и псевдоколлоидных форм совместно с коллоидом  $\text{Al}(\text{OH})_{3,\text{coll}}$ .

Экспериментально показана возможность коллоидно-химической экстракции микроколичеств сульфатов и карбонатов  $\text{Ca}(\text{II})$  и  $\text{Sr}(\text{II})$  из водной фазы в расплав парафина. На основе табулированных термодинамических данных выявлена область существования зависимости коэффициента экстракции от

равновесной концентрации ионов сульфат- и карбонат-ионов, pH, T и  $P(\text{CO}_2)$ ; с учетом температурной зависимости растворимости карбонатов и углекислого газа в растворе электролита достигнуто количественное соответствие модели экстракции экспериментальным данным. Сформулирована и экспериментально подтверждена возможность определения долей ионно-молекулярной и коллоидной форм микрокомпонентов в воде методом коллоидно-химической экстракции в расплав парафина.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мясоедов Б.Ф., Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И. Проблемы анализа природных объектов при определении содержания и форм нахождения радионуклидов. //Журнал аналитической химии. 1996. Т.51. №1. С.124-130.
2. Buddemeier R.W., Hunt J.R. Transport of colloidal contaminants in groundwater: radionuclide migration at the Nevada Test Site. //UCRL-98204.Preprint. LLNL. 1988. 50 p.
3. Tompson A.F.B., Bruton C.J., Bourcier D.E., Kersting A.B., Smith D.K., Carle S.F., Pawloski G.A., Rard J.A. (LLNL). Near-field migration of radionuclides in groundwater away from an underground nuclear test. //MIGRATION'99. Seventh Int. Conf. On the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere. 1999. Hyatt Regency Incline Village. Nevada. CA,USA. Program No.C4-03.
4. Finch R., Buck E., Fortner J., Mertz C., Wolf S., Finn P., Ebert W., Cunnane J. The role of solid alteration products in limiting releases of U, Np, Pu and lanthanides from corroded nuclear-waste forms. //MIGRATION'99. Seventh Int. Conf. On the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere. 1999. Hyatt Regency Incline Village. Nevada. CA,USA. Program No.A-04.
5. Мясоедов Б. Ф. Основные этапы развития радиохимических исследований. //Российский химический журнал. 1993. Т.37. С.13-25.
6. Землянухин В.И., Серебряков И.С., Шаталов В.В. Реабилитация загрязненных радионуклидами территорий предприятий атомной промышленности России. //РАДИОХИМИЯ-2000. Третья

- Российская конференция по радиохимии. С.- Петербург. 2000. С.193-194.
7. Старик И.Е. Основы радиохимии. Л.: Наука. 1969. 647 с.
  8. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат. 1975. 300 с.
  9. Beneš<sup>v</sup> P., Majer V. Trace Chemistry of aqueous solutions. Prague: Academia. 1980. 252 p.
  10. Torsten Berg, Erik H. Larsen. Speciation and legislation –Where are we today and what do we need for tomorrow? // Fresenius J. Anal. Chem. 1999. v. 363. P.431–434.
  11. Modeling and study of the mechanisms of the transfer of radioactive materials from terrestrial ecosystems to and in water bodies around Chernobyl./Experimental collaboration projects No.1-5. Final Reports. EUR.16527-16531. 1996.
  12. Walz B. Speciation analysis: where is it going? An attempt at a forecast. //Spectrochimica Acta. Part B. 1998. V.53. P.169-175.
  13. Jonsson J.A., Mathiasson L. Liquid membrane extraction in analytical sample preparation. //Trends in analytical chemistry. 1999. V.18. No.5. P.318-329.
  14. Han Bin Xue, Sigg L. Cadmium speciation and complexation by natural organic ligands in fresh water. //Analytica Chimica Acta. 1998. V. 363. P. 249-259.
  15. K. Novotný · A. Turzíkóvá · J. Komárek. Speciation of copper, lead and cadmium in aquatic systems by circulating dialysis combined with flame AAS. // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V.366. P.209–212.
  16. Temminghoff E.J.M., Plette A.C.C., Van Eck R., Van Riemsdijk W.H. Determination of the chemical speciation of trace metals in

- aqueous systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique. //Analytica Chimica Acta. 2000. V. 417. P. 149–157.
17. Pleßow A., Heinrichs H. Speciation of Trace Elements in Acidic Pore Waters from Waste Rock Dumps by Ultrafiltration and Ion Exchange Combined with ICPMS and ICPOES. //Aquatic Geochemistry. 2000. V.6. P.347–366.
18. Carro A.M., Mejuto M.C. Application of chromatographic and electrophoretic methodology to the speciation of organomercury compounds in food analysis. //Journal of Chromatography. A. 2000. V.882. P.283–307.
19. Amano H., Matsunaga T., Nagao S., Hanzawa Y., Watanabe M., Ueno T., Onuma Y. The transfer capability of long-lived Chernobyl radionuclides from surface soil to river water in dissolved forms. //Organic Geochemistry . 1999. V.30. P.437-442.
20. Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А., и др. Содержание и распределение радионуклидов в воде и донных отложениях некоторых промышленных водоемов ПО «Маяк»././Радиохимия. 1998. Т.40. №5. С.453-461.
21. Павлоцкая Ф.И., Новиков А.П., Горяченкова Т. А., и др. Формы нахождения радионуклидов в воде и придонных отложениях некоторых промышленных водоемов ПО «Маяк»././Радиохимия. 1998. Т.40. №5. С.463-467.
22. Moll H., Geipel G., Brendler V., Bernhard G., Nitsche H. Interaction of uranium(VI) with silicic acid in aqueous solutions studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). //Journal of Alloys and Compounds. 1998. V. 271–273. P.765–768.
23. Bernhard G., Geipel G., Brendler V., Nitsche H. Uranium speciation in water of different uranium mining areas. // Journal of Alloys and Compounds. 1998. V. 271–273. P.201–205.

24. Tiseanu C.-D., Kumke M.U., Frimmel F.H., Klenze R., Kim J.I. Time-resolved fluorescence spectroscopy of fulvic acid and fulvic acid complexed with  $\text{Eu}^{3+}$  - a comparative study. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1998. V.117. P.175-184.
25. [Klenze R.](#), [Kim J.I.](#), [Panak P.A.](#) complexation study of Cm(III) and Tb(III) with chelating aromatic ligands by time-resolved laser fluorescence spectroscopy. // *Journal of Alloys and Compounds*. 1998. V. 271–273. P.746-750.
26. Fanghanel Th., Kim J.-I. Spectroscopic evaluation of thermodynamics of trivalent actinides in brines // *Journal of Alloys and Compounds*. 1998. V.271–273. P.728–737.
27. Boens N., [Hofkens J.](#), [Gensch T.](#), Molski A., [De Schryver F.](#) Theory of time-resolved single-molecule fluorescence spectroscopy. // *Chemical Physics Letters*. 2000. V.318. No.4-5. P.325-332.
28. Knopp R., Scherbaum F.J., Kim J.I. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions. // *Fresenius J Anal Chem*. 1996. V.355. No. P.16-20.
29. Brachmann A., Mihardja S., Wruck D.A., Palmer C.E.A. Laser-Induced Breakdown System for Colloid Characterization in Dilute Aqueous Suspensions. // LLNL. Preprint UCRL-JC-135555. 1999. August 11, 1999. 16 p.
30. Harrach R.J. Theory for laser-induced breakdown over a vaporizing target surface.// LLNL. Preprint UCRL-52389. MS. December 1977. 27 p.
31. Кузнецов М.В., Шалаева Е.В., Медведева Н.И., Ивановский А.Л. Химия поверхности раздела Титан – газ. Эксперимент и теория. Екатеринбург: УрО РАН. 1999. 380 с.

32. Welter E., Calmano W., Mangold S., Trüger L. Chemical speciation of heavy metals in soils by use of XAFS spectroscopy and electron microscopical techniques. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. 1999. V.364. P.238–244.
33. HASYLAB. Hamburger Synchrotronstrahlungslabor. URL: [www-hasylib.desy.de/science/annual\\_reports/](http://www-hasylib.desy.de/science/annual_reports/). BARGAR J.R., REITMEYER R., LENHART J.J., DAVIS J. A. Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2000. V.64. No.16. P.2737–2749.
34. EXAFS: Antonio M. R., Soderholm L., Clayton W. Williams C.W. NEPTUNIUM REDOX SPECIATION. // Proc. Seventh International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere MIGRATION '99. Incline Village Lake Tahoe, Nevada, California, USA September 26 – October 1, 1999 Conf. Program No. PA3-01.
35. COLLINS C.R., RAGNARSDOTTIR K.V., SHERMAN D.M. Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1999. V. 63. No.19/20. P.2989–3002.
36. Erenburg S.B, Bausk N.V., Zemskova S.M., Mazalov L.N. Spatial structure of transition metal complexes in solution determined by EXAFS spectroscopy. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* 2000. A 448. P.345-350.
37. Collings M.D., Sherman D.M., Ragnarsdottir K.V. Complexation of  $\text{Cu}^{2+}$  in oxidized NaCl brines from 25°C to 175°C: results from in situ EXAFS spectroscopy. // *Chemical Geology.* 2000. V.167. P.65–73.
38. Sherman D.M., Ragnarsdottir K.V., Oelkers E.H., Collins C.R. Speciation of Sn(IV) and Sn(II) in aqueous Cl solutions from 25°C to

- 3508C: an in situ EXAFS study. // *Chemical Geology*. 2000. V.167. P.169–176.
39. Farges, F., Sharps, J.A., Brown, G.E., 1993. Local environment around gold III in aqueous chloride solutions: an EXAFS spectroscopy study. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. V.57. P.1243–1252.
40. Helz, G.R., Charnock, J.M., Vaughan, D.J., Garner, C.D. Multinuclearity of aqueous copper and zinc bisulfide complexes: an EXAFS investigation. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. V.57. P.15–25.
41. Helz, G.R., Tossell, J.A., Charnock, J.M., Patrick, R.A.D., Vaughan, D.J., Garner, C.D., 1995. Oligomerization in As III sulfide solutions: theoretical constraints and spectroscopic evidence. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V.59. P.4591–4604.
42. Seward, T.M., Henderson, C.M., Charnock, J.M., Dobson, B.R. An X-ray spectroscopic study of aqueous CdCl<sub>2</sub> to 250 C. In: Cuney, M., Cathelineau Eds. // *Proc. 4th Internat. Symp. on Hydrothermal Reactions*. 1993. P. 231–233.
43. Seward, T.M., Henderson, C.M., Charnock, J.M., Dobson, B.R., 1995. The hydration of metal cations in hydrothermal solutions: recent EXAFS results. In: Kharaka, Y.K., Chudaev, O.V. (Eds.), *Water and Rock Interaction-9*. Balkema, Rotterdam. 1995. P.43–46.
44. Seward, T.M., Henderson, C.M., Charnock, J.M., Dobson, B.R. An X-ray absorption EXAFS spectroscopic study of aquated Ag in hydrothermal solutions to 350°C. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V.60. P.2273–2282.
45. Mosselmans, J.F.W., Schofield, P.F., Charnock, J.M., Garner, C.D., Patrick, R.A.D., Vaughan, D.J., 1996. X-ray-absorption studies of metal-complexes in aqueous solution at elevated temperatures. // *Chem. Geol.* 1996. V.127. P.339–350.

46. Oelkers, E.H., Sherman, D.M., Ragnarsdottir, K.V., Collins, C.R. 1998. EXAFS spectroscopic study of aqueous antimony III –chloride complexation at temperatures from 25 to 250°C. // *Chem. Geol.* 1998. V.151. P.21–27.
47. Ragnarsdottir, K.V., Oelkers, E.H., Sherman, D.M., Collins, C.R. Aqueous speciation of yttrium at temperatures from 25 to 340 C at P: an in situ EXAFS study. // *Chem. Geol.* 1998. V.151. P.29–39.
48. Van Vaeck L., Adriaens A., Adams F. Microscopic speciation analysis with laser microprobe mass spectrometry and static secondary ion mass spectrometry. // *Spectrochimica Acta. B.* 1998. V.53. P.367-378.
49. Driggs D., Brown A. *Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry.* Wiley: Chichester. 1989. 500 p.
50. Stewart I.I. Electrospray mass spectrometry: a tool for elemental Speciation. *Spectrochimica Acta. Part B.* 1999. V.54. P.1649-1695.
51. Taylor G.I., Disintegration of water drops in an electric field. // *Proc. Roy. Soc. A.* 1964. V.280. P.383-397.
52. Dole M., Mack L.L., Hines R.L., Mobley R.C., Ferguson L.D., Alice M.B. Molecular beams of macroions. // *J. Chem. Phys.* 1968. V.49. P.2240-2249.
53. Corr J.J., Larsen E.H. Arsenic speciation by liquid chromatography coupled with ionspray tandem mass spectrometry. // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1996. V.11. P.1215-1224.
54. Achterberg E.P., Braungardt Ch. Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation. and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters // *Analytica Chimica Acta.* 1999. V.400. P.381–397.
55. Anderson D.M., Morel F.M. // *Limnol. Oceanogr.* 1978. V.23. P.283.

56. Campbell P.G.C./B KH.: Eds.: A. Tessier, D.R. Turner. Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems, Wiley, Chichester, pp. 45–103.
57. Gledhill M., Nimmo M., Hill S.J., Brown M.T. // J. Phycol. 1997. V.33. P.2-9.
58. Van den Berg C.M.G., Khan S.H., Daly P.J., Riley J.P., Turner D.R. // Estuarine, Coastal and Shelf Sci. 1991. V.33. P.309.
59. Achterberg E.P., Van den Berg C.M.G. // Deep-Sea Res. II. 1997. V.44. P. 693.
60. Van den Berg C.M.G., Merks A.G.A., Duursma E.K. // Estuarine Coastal Shelf Sci. 24 (1987) 785.
61. Abollini O., Mentasti E., Sarzanini C., Porta V., Van den Berg C.M.G. // Anal. Proc. 1991. V.28. P.72.
62. Capodaglio G., Scarponi G., Cescon P. // Anal. Proc. 1991. V.28. P.76.
63. Deaver E., Rodgers J.H. // Environ. Toxicol. Chem. 1996. V.15. P.1925.
64. Gerringa L.J.A., Poortvliet T.C.W., Hummel H. // Estuarine, Coastal Shelf Sci. 1996. V.42. P.629.
65. Kozelka P.B., Sanudo Wilhelmy S., Flegal A.R., Bruland K.W. // Estuarine Coastal Shelf Sci. 1997. V.44. P.649.
66. Muller F.L.L. // Mar. Chem. 1996. V.52. P.245.
67. Rue E.L., Bruland K.W. // Mar. Chem. 1995. V.50. P.117.
68. Xue H.B., Sunda W.G. // Environ. Sci. Technol. 1997. V.31. P.1902.
69. Zhang H., Van den Berg C.M.G., Wollast R. // Mar. Chem. 1990. V.28. P.285.
70. Muller F.L. // Mar. Chem. 1996. V.52. P.245.
71. Kozelka P.B., Bruland K.W. // Mar. Chem. 1998. V.60. P.267.
72. Wells M.L., Kozelka P.B., Bruland K.W. // Mar. Chem. 1998. V.62. P.203.

73. Miller L.A., Bruland K.W. // *Anal. Chim. Acta*. 1997. V.343. P.161.
74. Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск: Наука и техника. 1978. 224 с.
75. Vanhaecke F., Moens L. Recent trends in trace element determination and speciation using inductively coupled plasma mass spectrometry. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. V.364. P.440–451.
76. Электромиграционные методы в физико-химических и радиохимических исследованиях. /Под ред. В.П. Шведова. М.: Атомиздат. 1971. 287 с.
77. Горски Б., Зен Зин Пхар. Электромиграционный метод в радиохимических исследованиях. ОИЯИ. Препринт. 1987. P12-87-146.
78. Вольнец М.П. Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М.: Наука. 1974. 152 с.
79. Экстракционная хроматография. /Под ред. Т. Брауна, Г. Герсини. М.: Мир. 1978. 627 с.
80. Робертс Т. Радиохроматография. М.: Мир. 1981. 259 с.
81. Высокоэффективная тонкослойная хроматография. /Под ред. А. Златкис, Р. Кайзер. М.: Мир. 1979. 245 с.
82. Москвин Л.Н., Гумеров М.Ф., Ефимов А.А. и др. Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике. М.: Энергоатомиздат. 1989. 264 с.
83. Современные методы разделения и определения радиоактивных элементов. Сб. трудов. /Под ред. Б.Ф. Мясоедова, А.В. Давыдова. М.: Наука. 1989. 312 с.
84. Sarzanini C., Mentasti E. Determination and speciation of metals by liquid chromatography. Review. // *Journal of Chromatography A*. 1997. V.789. P.301–321.

85. Vanhaecke F., Luc Moens L. Recent trends in trace element determination and speciation using inductively coupled plasma mass spectrometry. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. V.364. P.440–451.
86. Kinard W.F., Bibler N.E., Coleman C.J., Wyrick S.B. // *Radiochim. Acta.* 1994. V.66/67. P.259.
87. Kim C.K., Morita S., Seki R., Takaku Y., Ikeda N., Assinder D.J. // *J. Radioanal Nucl. Chem. Articles.* 1992. V.156. P.201.
88. Chiappini R., Taillade J.M., Brübion S. // *J. Anal. At Spectrom.* 1996. V.11. P.497.
89. Garcia Alonso J.I. // *Anal. Chim. Acta.* 1995. V.312. P.57.
90. Garcia Alonso J.I., Sena F., Arbore P., Betti M., Koch L. // *J. Anal. At Spectrom.* 1995. V.10. P.381.
91. Rollin S., Kopatjtic Z., Wernli B., Magyar B. // *J. Chromatogr.* .1996. A 739. P.139.
92. Garcia Alonso J.I., Thoby-Schultendorff D., Giovanonne B., Glatz J.P., Pagliosa G., Koch L. // *J. Anal At Spectrom.* 1994. V.9. P.1209.
93. Chartier F., Aubert M., Pilier M. Determination of Am and Cm in spent nuclear fuels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry and isotope dilution thermal ionization mass spectrometry after separation by high-performance liquid chromatography. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. V.364. P.320–327.
94. Hill S.J., Les J. Pitts L.J., Andy S. Fisher A. S. High-performance liquid chromatography-isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry for speciation studies: an overview. // *Trends in analytical chemistry.* 2000. V.19. No.2-3. P.120-126.
95. Pesavento M., Biesuz R., Baffi F., Gnecco C. Determination of metal ions concentration and speciation in seawater by titration with an iminodiacetic resin.// *Analytica Chimica Acta.* 1999. V.401. P.265–276.

96. Pesavento M., Alberti G., Biesuz R. Investigation of speciation of aluminium in drinking water by sorption on a strong anionic-exchange resin AG1X8. // *Analytica Chimica Acta*. 1998. V.367. P.215–222.
97. Nachtigall E. D., Artelt S., Wunsch G. Speciation of platinum–chloro complexes and their hydrolysis products by ion chromatography. 1. Determination of platinum oxidation states. // *Journal of Chromatography*. 1997. A775. P.197–210.
98. Ulrich N. Study of ion chromatographic behavior of inorganic and organic antimony species by using inductively coupled plasma mass spectrometric detection. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V.360. P.797-800.
99. Smichowski P., Madrid Y. Analytical methods for antimony speciation in water at trace and ultratrace levels. A review. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V.360. P.623-629.
100. Приемышев Н.А., Бончар Г.Д., Божиков Г.А. и др. Исследование поведения ионов  $In(III)$  в ультрамикрoконцентрациях в водных растворах с помощью метода горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите. // *Радиохимия 2000. Труды Третьей Российской конференции по радиохимии*. СПб.: Радиевый ин-т им. В.Г. Хлопина. С.87-88.
101. Timerbaev A.R. Element speciation analysis by capillary electrophoresis. Review. // *Talanta*. 2000. V.52. P.573–606.
102. Dabek-Zlotorzynska E., Lai E. P.C., Andrei R. Timerbaev A.R. Capillary electrophoresis: the state-of-the-art in metal speciation studies. Review. // *Analytica Chimica Acta*. 1998. V.359. P.1998. P.1-26.
103. Olsik J.W., Kinzer J.A., Grunwald E.J., Kurt K.T., Olesik S.V. The potential and challenges of elemental speciation by capillary

- electrophoresis-inductively coupled plasma mass-spectrometry and electrospray or ion spray mass-spectrometry. *Spectrochimica Acta B*. 1998. V.53. P.239-251.
104. Semenova O.P., Timerbaev A.R., Gagstaedter R., Bonn G.K. // *J. High Resol. Chromatogr.* 1996. V.19. P.177.
105. Kersting A.B., Thompson J.L. Near-field migration of radionuclides in the subsurface at the Nevada Test Site: evidence for colloid transport of radionuclides through fractured volcanic rock. // UCRL-JC-127977. LLNL. DOE. C.N. W-7405-Eng-48.
106. Kersting A.B., Efurud D.W., Finnegan D.L., Rokop D.J., Smith D.K., Thompson J.L. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. // *Nature*. 1999. V.397. P.56-59.
107. Laurence E. Schemel L.E., Briant A. Kimball B.A., Kenneth E. Bencala K.E. Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado // *Applied Geochemistry*. 2000. V.15. P.1003-1018.
108. Dupre B., Viers J., Dandurand J.-L., Polve M., Benezeth P., Vervier P., Braun J.-J. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions // *Chemical Geology*. 1990. V.160. P.63–80.
109. Gou L., Santschi P.H. Isotopic and elemental characterization of colloidal organic matter from the Chesapeake Bay and Galveston Bay. // *Marine Chemistry*. 1997. V.59. P.1-15.
110. Douglas G. B., Hart B.T., Beckett R., Gray C.M., Oliver R. L. Geochemistry of Suspended Particulate Matter (SPM) in the Murray-Darling River System: A Conceptual Isotopic/Geochemical Model for the Fractionation of Major, Trace and Rare Earth Elements. // *Aquatic Geochemistry*. 1999. V.5. P.167–194.

111. Buddenmeier R.W., Hunt J.R. Transport of colloidal contaminants in groundwaters: radionuclide migration at the Nevada Test Site. // LLNL. Preprint UCRI-98204.1988.
112. Santschi P., Gill G., Paternostro Ch. Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase Liang-Saw Wen ) // Marine Chemistry. 1999. V.63. P.185–212.
113. Muller F.L.L. Measurement of electrokinetic and size characteristics of estuarine colloids by dynamic light scattering spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*. 1996. V.331. P.1-15.
114. Wen L.-S., Santschi P.H., Tang D. Interaction between radioactively labeled colloids and natural particles: Evidence for colloidal pumping. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. V.61. No.14. P.2867-2892.
115. Lead J.R., Hamilton-Taylor J., Davison W., Harper M. Trace metal sorption by natural particles and coarse colloids. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999. V.63. No. 11/12. P.1661–1670.
116. Muller F.L.L. Colloid/Solution Partitioning of Metal-Selective Organic Ligands, and its Relevance to Cu, Pb and Cd Cycling in the Firth of Clyde. // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 1998. V.46. P.419–437.
117. Mounier S., Braucher R., Benaxim J. Y. Differentiation of organic matter's properties of the Rio Negro Basin by cross-flow ultra-filtration and UV-spectrofluorescence. // *Wat. Res.* 1999. V.33. No.10. P.2363-2373.
118. Huisman I.H., Tragargh Ch. Particle transport in crossflow microfiltration.-I. Effects of hydrodynamics and diffusion. // *Chemical Engineering Science*. 1999. V.54. P.271-290.

119. Huisman I.H., Tragarch Ch. Particle transport in crossflow microfiltration.-II. Effects of particle-particle interactions. // *Chemical Engineering Science*. 1999. V.54. P.281-289.
120. Bellara S.R., Cui Zh. A Maxwell-Stefan approach to modelling the cross-flow ultrafiltration of protein solution in tubular membranes. // *Chemical Engineering Science*. 1998. V.53. No.12. P.2153-2166.
121. Carre`re H., Rene F. Hydrodynamical behaviour of non Newtonian flows in a cross-flow filtration tubular module // *Experiments in Fluids*. 1998. V.25. P.243-253. (cite it).
122. Dai M., Buessler K.O., Ripple P., Andrews J., Belastock R.A., Gustafsson O., Moran S. B. Evaluation of two cross-flow ultrafiltration membranes for isolating marine organic colloids. // *Marine Chemistry*. 1998. V.62. P.117–136.
123. Ingri J., Widerlund A., Land M., Gustafsson O., Andersson P., Ohlander B. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. // *Chemical Geology*. 2000. V.166. P.23–45.
124. Guo L., Wen L.-S., Degui Tang, Santschi P.H. Re-examination of cross-flow ultrafiltration for sampling aquatic colloids: evidence from molecular probes. // *Marine Chemistry*. 2000. V.69. P.75–90.
125. Tombasz E., Dobos A.B., Szekeres M., Narres H.D., Klumpp E., DeBkaBny I. Effect of pH and ionic strength on the interaction of humic acid with aluminium oxide. // *Colloid Polym. Sci.* 2000. V.278. P.337-345.
126. Langford C.H. Humic and hydrous oxide ligands in soil and natural water. Metal-ion complexation. // *Coordination Chemistry*. Chapter 33. 1994. ACS. P.406-417.

127. Bernd Jung, Edelstain N.M., Seaborg G.T. Hydrolysis behavior of the transactinium elements. // *Coordination Chemistry. A century of progress.* Chapter 30. 1994. ACS. P.361-379.
128. Pihong Zhao, Steward S.A. Literature review of intrinsic actinide colloids related to spent fuel waste package release rates. //Preprint LLNL. UCRL-ID-126039. 1997.
129. Wen Liang-Saw, Santschi P.H., Defui Tang. Interaction between radioactively labeled colloids and natural particles: evidence for colloidal pumping. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1997. V.61. No.14. P.2867-2878.
130. Kretzshmar R., Robarge W.P., Amoozegar A. Influence of organic matter on colloid transport through saprolite. // *Water Resources Res.* 1995. V.31. No.3. P.435-445.
131. Van Berkel J., Beckett R. Determination of adsorption characteristics of the nutrient orthophosphate to natural colloids by sedimentation field-flow fractionation. // *J. Chromatography.A.* 1996. V.733. P.105-117.
132. Beckett R. Field-flow fractionation-ICP-MS: A powerful new tool for characterizing macro-molecules and particles. // *Atomic Spectroscopy.* 1991. V.12. P.228–232.
133. Beckett R., Nicholson G., Hotchin D., Hart B. The use of sedimentation field-flow fractionation to study suspended particulate matter. // *Hydrobiologia.* 1992. V.235/236. P.697–710.
134. Beckett R., Nicholson G., Hart B.T., Hansen M., Giddings, J.C. Separation and size characterisation of colloidal particles in river water by sedimentation field-flow fractionation. // *Water Research.* 1988. V.22. P.1535–1545.
135. Beckett R., Bigelow J.C., Jhang J., Giddings J.C. Determination of molecular weight distributions of fulvic and humic acids using field

- flow fractionation. // *Environmental Science and Technology*. 1988. V.21. P.289–295.
136. Ran Y., Fu J.M., Sheng G.Y., Beckett R., Hart B.T. Fractionation and composition of colloidal and suspended particulate materials in rivers. // *Chemosphere*. 2000. V.41. P.33-43.
137. Ranville J.F., Chittleborough D.J., Shanks F., Richard J.S. Morrison R.J.S., Harris Th., Doss F., Beckett R. Development of sedimentation Field-Flow fractionation-inductively coupled plasma mass-spectrometry for the characterization of environmental colloids. // *Analytica Chimica Acta*. 1999. V.381. P.315-329.
138. Douglas G. B., Hart B.T., Beckett R., Gray C.M., Oliver R. L. Geochemistry of Suspended Particulate Matter (SPM) in the Murray-Darling River System: A Conceptual Isotopic/Geochemical Model for the Fractionation of Major, Trace and Rare Earth Elements. // *Aquatic Geochemistry*. 1999. V.5. P.167-194.
139. Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д. // *Радиохимия*. 1980. Т. 22. № 1. С. 30 - 37.
140. Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д. // *Радиохимия*. 1974. Т. 16. С. 20 - 26.
141. Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д., Лисиенко Д.Г. // *Радиохимия*. 1971. Т. 13. № 6. С. 821 - 836.
142. Бетенеков Н.Д., Пузако В.Д., Егоров Ю.В. // *Радиохимия*. 1971. Т. 13. № 5. С. 755.
143. Артюхин Ю.П., Филатов С.В. // *Радиохимия*. 1986. Т. 28. № 3. С. 371.
144. Артюхин П.И. // *Радиохимия*. 1985. Т. 17. № 6. С. 100 - 103.
145. Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д. // *Радиохимия*. 1980. Т. 22. № 1. С. 30 - 37.

146. Скульский И.А., Любимов А.А. // Радиохимия. 13, 2, 1971. Т. 13. № 2. С. 276.
147. Скульский И.А. // Радиохимия. 1972. Т. 14. № 3. С. 406.
148. Малкина-Пых И.Г. // Радиационная биология. Радиозэкология. 1996. Т. 36. Вып. 1. С. 119 - 132.
149. Прохоров В.М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. М.: Энергоиздат, 1981. С. 98.
150. Егоров Ю. В., Бетенеков Н.Д. Изоморфизм понятий и соотношений в учении о сорбции и комплексообразовании микрокомпонентов. I. //Радиохимия.1991.Т.33, №3. С.88.
151. Егоров Ю.В., Бетенеков Н.Д. Изоморфизм понятий и соотношений в учении о сорбции и комплексообразовании микрокомпонентов. II.//Радиохимия. 1991. Т.33, №3.С.97.
152. El Aamrani F.Z., Rovira M., Casas I., de Pablo J., Bruno J., Duro L., Domínech C., Ayora C. EXPERIMENTAL STUDY AND MODELING OF URANIUM(VI) TRANSPORT THROUGH Fe(II)-RICH OLIVINE ROCK COLUMNS. // Proc. Seventh International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere MIGRATION '99. Incline Village Lake Tahoe, Nevada, California, USA September 26 – October 1, 1999 Conf. Program No. PB2-06. P.53.
153. Altenhein-Haese C., Bischoff H., Fu L., Mao J., Marx G. Adsorption of actinides on cement compounds. // J. Alloys and Compounds. 1994. V.213/214. P.554-556.
154. Le Guern C., Baranger P., Ruskeeniemi T., Suksi J. A SYSTEM TO CARRY OUT SORPTION EXPERIMENTS DIRECTLY ON ROCK FRACTURE SURFACES AND A SIMPLIFIED COUPLED MODELLING APPROACH BASED ON NCR-SCS CONCEPTS TO STUDY THE MIGRATION OF RADIONUCLIDES IN A

- FRACTURED GRANITIC ENVIRONMENT (PALMOTTU SITE). // Proc. Seventh International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere MIGRATION '99. Incline Village Lake Tahoe, Nevada, California, USA September 26 – October 1, 1999 Conf. Program No. PC5-03. P.236.
155. Tipping E., Lofts S., Lawlor A.J. Modelling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the Humber system. // *The Science of the Total Environment*. 1998. V.210/211. P.63-77.
156. Tipping E. WHAM: A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments and soils incorporating a discrete-site electrostatic model of ion-binding by humic substances. // *Comp. Geosci.* 1994. V.20. P.973-1023.
157. Tipping E., Hurley M.A. A unifying model of cation binding by humic substances. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992. V.56. P.3627-3641.
158. Ferreira J.R., Lawlor A.J., Bates J.M., Clarke K.J., Tipping E. 1997. Chemistry of riverine and estuarine suspended particles from the Ouse-Trent system, UK. // *Coll. Surf.* 1997. A. 120 P.183-198.
159. Zavarin M., Bruton C.J. A Non-Electrostatic Surface Complexation Approach to Modeling Radionuclide Migration: The Role of Iron Oxides and Carbonates. // LLNL. Preprint UCRL- JC-133474. 1999.
160. Kurbatov M. H., Wood G. B., Kurbatov J. D. // *J. Phys. Chem.* 1951. V.55, P.1170.
161. Pihong Zhao, Steward S.A. Literature Review of Intrinsic Actinide Colloids Related to Spent Fuel Waste Package Release Rates. // LLNL Preprint UCRL-ID-126039. 1997.
162. Finn P.A., Buck E.C., Gong M., Hoh J.C., Emery J.W., Hafenrichter L.D., Bates J.K. (1994): Colloidal Products and Actinide

- Speaes in Leachate from Spent Nuclear Fuel, *Radiochimica Acta*. 1994. V.66/67. P.189-195.
163. Laissaoui A., Abril J.M. A theoretical technique to predict the distribution of radionuclides bound to particles in surface sediments. // *Journal of Environmental Radioactivity*. 1999. V.44. P.71-84.
164. Pesavento M., Alberti G., Biesuz R. Investigation of the speciation of aluminum in drinking waters by sorption on a strong anion-exchange resin AG1X8. // *Analytica Chimica Acta*. 1998. V.367. P.215–222.
165. Pesavento M., Biesuz R., Baffi F., Gnecco C. Determination of metal ions concentration and speciation in seawater by titration with an iminodiacetic resin. // *Analytica Chimica Acta*. 1999. V.401. P.265–276.
166. Gasparom M. Trace metals in water samples: minimizing contamination during sampling and storage. // *Environmental Geology*. 1989. V.36. No.304. P.207-214.
167. Кафтайлов В.В., Бетенеков Н.Д. Радиокolloиды в сорбционных системах. XXI. // *Радиохимия*. 1990. Т.32. №5. С.117-120.
168. Bilal B.A., Коß V. Complex formation of trace elements in geochemical systems.IV. // *Plyhedron*. 1982. V.1. No. 3. P.239-241.
169. Кафтайлов В.В., Бетенеков Н.Д. Радиокolloиды в сорбционных системах. XV. // *Радиохимия*. 1985. Т.27. №4. С.461-465.
170. Кафтайлов В.В., Недобух Т.А., Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В. Внешнедиффузионная кинетика сорбции в линейной области изотермы с учетом комплексообразования сорбата в исходном растворе. *Журнал физической химии*. 1990. Т.34. №9. С.2439-2444.

171. Кафтайлов В.В., Бетенеков Н.Д. Радиокolloиды в сорбционных системах. XX. // Радиохимия. 1987. Т.29. №1. С.123-126.
172. Кафтайлом В.В., Перминов С.А. Радиокolloиды в сорбционных системах. XXII. // Радиохимия. 1993. Т.35. №3. С.87-91.
173. Cardoso Fonseca E., Ferreira da Silva E. Application of selective extraction techniques in metal-bearing phases identification: a South European case study. // Journal of Geochemical Exploration 61 (1998), 203-212.
174. Cohen D.R., Shen X.C., Dunlop a.c., Rutherford N.F. A comparison of selective extraction soil geochemistry and biogeochemistry in the Cobar area, New South Wales // Journal of Geochemical Exploration 61 (1998), 173-189.
175. Deacon J.R., Driver N.E. Distribution of trace elements in streambed sediment associated with mining activities in the Upper Colorado River basin, Colorado, USA, 1995-96. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 37 (1999), 7-18.
176. Farag A.M., Woodward D.F., Goldstein J.N., Brumbaugh W., Meyer J.S. Concentrations of metals associated with mining waste in sediments, biofilm, benthic macroinvertebrates, and fish from the Coeur d'Alene River basin, Idaho. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 34 (1998), 119-127.
177. Hudson T.L., Borden J.C., Russ M., Bergstrom P.D. Controls on As, Pb, and Mn distribution in community soils of an historical mining district, southwestern Colorado. // Environmental Geology 33 (1), December, 1997, 25-42.
178. Jin-Soo Lee, Hyo-Taek Chon, Kyoung-Woong Kim. Migration and dispersion of trace elements in the rock-soil-plant system in areas

- underlain by black shales and slates of the Okchon Zone, Korea. // Journal of Geochemical Exploration 65 (1998), 61-78.
179. Mengchang He, Zijian Wang and Hongxiao Tang. The chemical, toxicological and ecological studies in assessing the heavy metal pollution in Le An River, China. // Wat. Res. Vol.32 (2), 1998, 510-518.
180. Song Y., Wilson M.J., Moon H.-S., Bacon J.R., Bain D.C. Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. // Applied Geochemistry 14 (1999), 621-633.
181. Sutherland R.A. Bed sediment-associated trace metals in an urban, Oahu, Hawaii. // Environmental Geology 39 (6), April, 2000, 611-627.
182. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. // Analytical Chemistry, Vol. 51, (7), June, 1979, 844-850.
183. Wang Xueqiu. Leaching of mobile forms of metals in overburden: development and application. // Journal of Geochemical Exploration 61 (1998), 39-55.
184. Puhakainen M., Riekkinen I., Heikkinen T., Jaakkola T., Steinnes E., Rissanen K., Suomela M., Thoring H. Effect of chemical pollution on forms of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{239,240}\text{Pu}$  in Arctic soil studied by sequential extraction. // Journal of Environmental Radioactivity. 2001. V.52. P.17-29.
185. Троицкий К. В. Коллоидно-химический механизм экстракционного выделения некоторых элементов. // Успехи химии. 1963. Т.32. Вып.2. С.239 - 247.
186. Пилипенко А. Т., Рябушко О. П., Ты Ванмак. Экстракция сульфидов металлов бутиловым спиртом. // Укр. хим. журнал. 1978. Т. 44. №11. С. 1202 - 1203.

187. Поляков Е.В. // Радиохимия. 1993. Т.35, №6, С.1-10.
188. Чердынцев В. В. Распространенность химических элементов. М.: Тех.-Теор. Издат, 1956. 360 с.
189. Flerov G. N. /Future directions in studies of nuclei far from stability/Eds. I.H.Hamilton et al. NY: N.Holland Publ.Co, 1980. P.338.
190. Seaborg G., Loveland W.//Contemp. Phys. 1989. V.28, N1. P.33-48.
191. Kratz I.V. //Radiochim. Acta. 1983. V. 32. P. 25.
192. Brandt B.R., Feige G., Lundt T. et al.//Radiochim. Acta. 1983. V.34, P.163.
193. Halperin I., Stenghton R.W., Ketelle B.M., et al. //Z. Phys. A. Atoms and Nucl. 1981. V.300. P.281.
194. Lund T., Brandt R., Molzahn D. et al. // Z. Phys. A. Atoms and Nucl. 1981. V.300. P.285.
195. Учение о периодичности/Под ред. Б.М. Кедрова. М.: Наука, 1973. 254 с.
196. Satya Prakash //Chem. And Radiochem. Symp.(Anhra Univ.Valtar. Febr.25-28.1980). P.318.
197. Флеров Г. Н., Короткин Ю.С., Тер-Акопьян Г.М. и др.//Препринт ОИЯИ. Д7-11724. Дубна, 1987.
198. Flerov G.N., Ter-Akopian G.M., Skobelev N.K. //Low-Level count Proc. 2nd Int. Conf. Low Radioactivity'80. High Tatras. Nov.24-28. 1980. V.8. P.217.
199. Флеров Г.Н., Дмитриев С.Н., Ломоносов И.С., Пиннекер Е.В. //Препринт ОИЯИ. Р6-84-422. Дубна, 1984.
200. Короткин Ю.С., Тер-Акопьян Г.М., Попеко А.Г. и др. //Препринт ОИЯИ. Р12-82-529. Дубна, 1982.

201. Чубурков Ю.Т., Попеко А.Г., Скобелев Н.К. // Препринт ОИЯИ. P6-85-874. Дубна, 1985.
202. Moller P., Leander G.A., Nix I. R. //Z. Phys. Atomic Nucl. 1986. V.323. P.41.
203. Patyk Z. //Nucl. Phys. 1989. A.491. P.267.
204. Собичевски А. //Успехи физ. наук. 1996. Т.166, №9. С.944.
205. Oganessian Yu.Ts. // Preprint JINR. E7-96-434. Dubna, 1996.
206. Oganessian Yu.Ts. // Preprint JINR. E7-2000-259. Dubna, 2000.
207. Поляков Е.В., Бетенеков Н.Д. // Радиохимия. 1983. Т.25. №3. С.379-384.
208. Айхлер Б. // Препринт ОИЯИ. P12-7767. Дубна. 1974.
209. Гладышев В.И., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. М.: Наука. 1974. С.228.
210. Дворов В.И. Термальные воды Челекена и геохимическая обстановка их формирования. М.: Наука. 1975. 187 с.
211. Вольнец М.П. Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М.: Наука. 1974. 152 с.
212. Volynets M.P., Myasoedov V.F. // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 1996. V25(4), P.247-312.
213. Поляков Е.В., Бетенеков Н.Д., Чубурков Ю.Т., Короткин Ю.С. // Радиохимия. 1983. Т.25. №3, С.372.
214. Журавлева Е.Л. // Препринт ОИЯИ. 14-80-358. Дубна. 1980.
215. Короткин Ю.С. // Радиохимия. 1972. Т.14. №4, С.534-538.
216. Короткин Ю.С. // Препринт ОИЯИ. P6-6403. Дубна. 1972.
217. Короткин Ю.С. // Препринт ОИЯИ. P6-6404. Дубна. 1972.
218. Короткин Ю.С. // Препринт ОИЯИ. 6-7016. Дубна. 1973.
219. Короткин Ю.С. // Препринт ОИЯИ. 6-7017. Дубна. 1973.
220. Флеров Г.Н., Дмитриев С.Н., Азаров В.А. и др. // Препринт ОИЯИ. P12-88-279. Дубна. 1988.

221. Брухертзайфер Х., Гаврилов К.А., Константинеску М. И др. //Препринт ОИЯИ. 12-12901. Дубна. 1979.
222. Чубурков Ю.Т., Попеко А.Г., Адамек А и др. //Препринт ОИЯИ. 12-80-662. Дубна. 1980.
223. Айдинян Н.Х., Озерова Н.А., Головина С.В. /Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе. М.: Наука. 1979 . с.480.
224. 224.Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. М.: Наука. 1979. с.327.
225. Поляков Е.В., Нистель И.Г. //Радиохимия. 1984. Т.26. №5. С.604-610.
226. Поляков Е.В., Бетенеков Н.Д. //Радиохимия. 1985. Т.27. №3. С.262-266.
227. Поляков Е.В., Бетенеков Н.Д. //Радиохимия. 1987. Т.29. №1. С.50-58.
228. Поляков Е.В., Панфилова Л.В., Короткин Ю.С., Дмитриев С.Н., Шишкин С.В. //Радиохимия. 1993. Т.35. №1. С.150-159.
229. Паддефет Р. Химия золота. М.: Мир. 1982. 264 с.
230. Баранова Н.И., Рыженко Б. Н. //Геохимия. 1981. №7. С.989-1002.
231. Погребняк Ю.Ф. Золото в природных водах Забайкалья. М.: Наука. 1983. 53 с.
232. Белеванцев В.И., Колонин Г.Р., Васильева Н.Г. и др. /В кн.: Гидротермальное низкотемпературное рудообразование и метасоматоз. Новосибирск. Наука. 1982. С.83.
233. Поляков Е.В. Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В. // Радиохимия. 1983. Т.25. №6. С.753-758.
234. Пещевицкий Б. И., Белеванцев В. И., Земсков С. В. // Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук. 1976. Т.4, № 2. С.24.

235. Наумов Г.В., Рыженко В.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
236. Дмитриев С.Н. Препринт ОИЯИ. Р 12-88-400. Дубна, 1988.
237. Kotrly S., Sucha L. Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. N.Y.: John Willy&S., 1985. 414 p.
238. Адамек А., Чубурков Ю.Т. Сообщение ОИЯИ. Р 12-80-336. Дубна, 1980.
239. Варшал Г. М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н. //Геохимия.1984. № 3, С.413.
240. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир. 1981. 575 с.
241. Поляков Е.В. Препринт ИХТТ УрО АН СССР. Свердловск, 1989. 45с.
242. Поляков Е.В. // Радиохимия. 1993. Т.35, №6. С.1.
243. Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972. 399 с.
244. Wood C.M., Webb N.A. //Aquatic Toxicology. 2000. V.49. No.1-2. P.111-129.
245. Zhang Y., Amakawa H., Nozaki Y. // Marine Chemistry, 2001. V.75.No.1-2. P.151-163.
246. Masson M., Gontier G., Foulquier L. // In the Book: Radiation Protaction Dosimetry. 1998. V.75. No.1- 4. P.1670-170.
247. Burgess I. Metal Ions in Solution. N.-Y.: Willey&Sons.1987. 481 p.
248. Алесковский В.Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука. 1979. 142 с.
249. Щербаков А.В. Геохимия термальных вод. М.: Наука. 1976. 223 с.
250. Голева Г.А. Геохимия рудных элементов. М.: Недра. 1977. 243 с.

251. Федоров В.А., Калош Т.Н., Шмидько Л.И. // Координац. Химия. 1976. №1. С.1458-1459.
252. Антанович В.П. // ЖНХ. 1975. Т.20. №11. С.158.
253. Васильев В.П., Гречнина Н.К. // ЖНХ. 1975. Т.20. №12. С.1372.
254. Миронов В.Е., Кульба Ф.Я., Федоров В.А и др. // ЖНХ. 1963. Т.8. №10. С.2318.
255. Бетенеков Н.Д., Губанова А.Г., Чубурков Ю.Т. // Препринт ОИЯИ. Р 12-80-340. Дубна. 1980.
256. Журавлева Е.Л. // Препринт ОИЯИ. 14-80-358. Дубна. 1980.
257. Поляков Е.В., Бетенеков Н.Д. // Кинетика и катализ. 1988. Т.29. №3. С.648-655.
258. Никольский Б.П., Трофимов А.М., Панфилова Г.М. // Радиохимия. 1959. Т.1. №2. С.283-288.
259. Спицин В. И., Дьячков Г.А., Каменская А.М. // Радиохимия. 1972. Т.14.№2. С.220-227.
260. Bilimovich G. N., Abrashevich V.V., Nekrasova N.N.// J. Radioanalyt. Chem. 1979. V.51. N 2. P.197-199.
261. Эмануэль Н. М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1974. 400 с.
262. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука. 1983. 252 с.
263. Яблонский Г.С., Быков В.И., Елохин В.И. Кинетические модели реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука. 1984. 223с.
264. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия. 1979. 394 с.

265. Родигин Н.М., Родигина Э.Н. Последовательные химические реакции (математический анализ и расчет). М.: Изд-во АН СССР. 1960. 180 с.
266. Гантмахер Ф.Р. Теория матриц. 3-е изд. М.: Наука, 1967. 575 с.
267. Mendes P. // *Comput. Appl. Biosci.* 1993. V.9. P.563-571.
268. Mendes P. // *Trends Biochem. Sci.* 1997. V.22. P.361-363.
269. Mendes P., Kell D.B. // *Bioinformatics.* 1998. V.14. P.869-883.
270. Поляков Е.В., Бетенеков Н.Д. // *Радиохимия.* 1982. Т.29. №5. С.604-610.
271. Александров Ст. // *Журнал аналитической химии.* 1975. Т.30. №3. С.528 – 532.
272. Руднев Н. А. Исследование соосаждения сульфидов редких металлов. Автореферат дисс. докт. хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР. 1976. 50 с.
273. Вольхин В.В., Егоров Ю.В., Белинская Ф.А. и др. / В кн.: *Ионный обмен.* М.: ГЕОХИ АН СССР. 1981. С.25-44.
274. Поляков Е.В., Егоров Ю.В., Попов В.И. // В кн.: *Химия твердого тела.* Свердловск: УПИ. 1982. С.37-54.
275. Поляков Е.В., Бетенеков Н.Д. // *Радиохимия.* 1987. Т.29. №6. С.282-287.
276. Поляков Е.В. // *Радиохимия.* 1993.Т.35. №1. С.90-97.
277. Левин К.А., Зотов А.В.// В кн.: *Метасоматизм, минералогия и вопросы генезиса золотых и серебряных месторождений в вулканических толщах.* М.: Наука. 1986. С.79-91.
278. Керак F. // *Atomic Energy Review.* 1981. N2. P.5.
279. Бекренев А. В., Пярнман А. К., Холодкевич С. В. // *Журнал неорганической химии.* 1995. Т.40. №6. С.943-948.
280. Поляков Е. В., Ильвес Г.Н., Егоров Ю.В. // *Радиохимия.* 1999. Т.41, №3. С.247-250.

281. Полуэктов Н. С., Мищенко В. Т., Кононенко Л. И., Бельтюкова С. В. Аналитическая химия стронция. М.: Наука. 1978. 223 с.
282. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Т.2. М.: Мир. 1985. С. 448.
283. Поляков Е. В., Ильвес Г.Н., Егоров Ю. В.//Радиохимия. 1997. Т.39. №6. С.544-547.
284. Поляков Е.В., Егоров Ю.В., Панфилова Л.В.//Радиохимия. 1994. Т.36, №1. С.29-32.
285. Baes C.F., Mesmer R.S. The Hydrolysis of Cations. N-Y: John Wiley & Sons. 1976. 366 p.
286. Поляков Е.В., Егоров Ю.В., Ильвес Г.Н. //Радиохимия. 1999. Т.41, №4. С.336-340.
287. Polyakov E.V., Egorov Yu.V., Ilves G.N. //Czechoslovak J. Of Physics. 1999. V.49. P.773-781.
288. Поляков Е.В., Егоров Ю.В. // Аналитика и контроль. 2001. Т.5. №3, С.219-239.
289. Поляков Е.В., Егоров Ю.В. // Аналитика и контроль. 2002. Т.6. №1, С.3-12.
290. Behaviour of radionuclides in natural and semi-natural environments.// Editors M.Belli, F.Tikhomirov. European Commission. International scientific collaboration on the consequences of the Chernobyl accident(1991-1995).EUR 16531 EN. 1996. 147 p.
291. Куликов Н.В., Чеботина М.Я. Радиоэкология пресноводных биосистем. Свердловск: УрО АН СССР. 1988. 127 с.
292. Калниня-Сейсума З.К., Вадзис Д.Р., Лейнерте М.П., Слока Я.Я. //Проблемы радиоэкологии водоемов - охладителей атомных электростанций. Свердловск: 1978. УНЦ АН СССР. С.109-111.

293. Караваева Е.Н., Молчанова И.В., Куликов Н.В.  
//Радиоактивные изотопы в почвенно-растительном покрове.  
Свердловск: УНЦ АН СССР. 1979. С.3-16.
294. Кривохатский А.С., Смирнова Е.А., Авдеев В.А., Трифонов  
В.А. //Радиохимия. 1994. Т.36. №1. С.71-75.
295. Мелихов И.В., Меркулова М.С. Сокристаллизация. М.:  
Химия. 1975. 280 с.
296. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы  
анализа природных вод. М.: Недра. 1970. 488 с.
297. Леонтьева Г.В. Дисс. ... докт. хим. наук. Пермь: ППИ. 1990.  
394 с.
298. Поляков Е.В., Ильвес Г.Н., Егоров Ю.В., Григоров И.Г.  
//Радиохимия. 1998. Т.40, №3. С.230-234.
299. Посохов Е.В. Ионный состав природных вод. Генезис и  
Эволюция. М.: Гидрометеоиздат. 1985. 254 с.
300. Bostick D.T., Arnold W.D.Jr., Burgess M.W. //Technol. Programs  
Radioact. Waste Manage. ORNL. Oak Ridge. 1994.V.2. P.829-832.
301. Поляков Е.В., Ильвес Г.Н., Панфилова Л.В., Егоров Ю.В.  
//Радиохимия. 1997. Т.39, №5. С.445-448.
302. Справочник по геохимии. / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е.  
Мирошников, В.Г. Прохоров. М.: Недра. 1990. 480 с.
303. Панфилова Л.В., Поляков Е.В., Егоров Ю.В., Шиндельман  
А.В. // Доклады РАН. 1995. Т.340. №3. С.339-341.
304. Штрюбель Г., Циммер З.Х. Минералогический словарь. М.:  
Недра. 1987. С.391
305. Ровинский Ф.Я., Иохельсон С.Б., Юшкан Е.И., Стукин Е.Д.  
Методы радиоизотопного анализа продуктов нейтронной  
анкивации и деления. М.: Атомиздат. 1973. 255 с.

306. Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. М.: Недра. 1980. 285 с.
307. Поляков Е.В., Панфилова Л.В., Егоров Ю.В., Шиндельман А.В. // Радиохимия. 1995. Т.37. вып.6. С.542-548.
308. Фрумина Н.С., Горюнова Н.Н., Еременко С.Н. Аналитическая химия бария. М.: Наука. 1977. 290 с.
309. Experimental collaboration project No3. Final Report. EUR 16529 EN. ECSC-EN-EAEC. Brussels. Luxembourg. 1996. P.128.
310. Рыженьков А.П., Егоров Ю.В. // Радиохимия. 1995. Т.37. вып.6. С.549-553.
311. Поляков Е.В. Соотношение периодичности и монотонности в системе химических элементов. Екатеринбург: УрО РАН. 1997. 234 с.
312. Нареш-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: АН Венгрии. 1969. 503 с.
313. Золотов Ю.А., Малофеева Г.И., Цидин Г.И. Аналитическая химия редких элементов. М.: АН СССР. 1988. С.29
314. Myasoedov B.F., Drozhko E. G. //J. Alloys and Compounds. 1998. V.271-273. P.216-220.
315. Kersting A. B., Efurud D. W., Finnegan D. L., Rokop D. J., Thompson J. L. //Nature. 1999. V.397. P.56-59.
316. Чувелева Э. А., Фирсова Л. А., Милютин В. В., Гелис В. М., Ушаков С. И. //Радиохимия. 1996. Т.38. № 6. С.554-557.
317. Мясоедов Б. Ф., Новиков А. П., Павлоцкая Ф. И. //Радиохимия. 1998. Т40. №5. С.447-452.
318. Павлоцкая Ф. И., Мясоедов Б. Ф. /В сб.: Современные методы разделения и определения радиоактивных элементов. М.: Наука. 1989. С.36-45.

319. Kim J.I., Grambow B. // *Engineering Geology*. 1999. V.52 P.221–230.
320. Гусева Л. И., Тихомирова Г. С. // *Радиохимия*. 1997. Т.39. №4. С.353-357.
321. Подойницын В. А. Поверхностная кристаллизация при сорбции радионуклидов. Дисс. ...кан. хим. наук. М.: МГУ. 1985. 174 с.
322. Золотов Ю. А., Малофеева Г. И., Цизин Г. И. // В кн.: *Аналитическая химия редких элементов*. М.: Наука. 1988. С.29-42.
323. Поляков Е.В., Ильвес Г.Н. // *Радиохимия*. 2001. Т.43. №2. С.468-474.
324. Шляпников Д.С., Демчук И.Г., Окунев П.В. Минеральные компоненты донных отложений озер Урала. Свердловск: Уральский университет. 1990. 102 с.
325. Будников П.П. Гипс. Его исследование и применение. М.: Стройиздат. 1943. 373 с.
326. Линников О.Д. Дисс. ...канд. Хим. наук. АООТ СвердловНИИХиммаш: Екатеринбург. 1996. 128 с.
327. Поляков Е. В., Ильвес Г. Н., Суриков В.Т. // *Радиохимия*. 2000. Т.42. №5. С.427 - 430.
328. Zubkov V.G., Tyutyunnik A.P., Berger I.F., et. al. // *Solid State Science*. 2001. V.3. P.361-367.
329. Кумок В.П., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука. 1983. 266 с.
330. Kim J.I., Sumpe R., Klenze R. // *Topics Curr. Chem*. 1990. V.157. P.129-179.
331. Beitz J.V., Hessler J.P. // *Nucl. Technol*. 1990. V.51. P.169-172.
332. Leizer K.H. // *Radiochim. Acta*. 1995. V.70-71. N2, P.355-375.

333. Zeh P., Cherminski K.P., Kim J.I. // *Radiochim. Acta*. 1997. V. 76. N.1-2, P.37-44.
334. Kim J.I., Zeh P., Delakowitz B.// *Radiochim. Acta*. 1992. V. 58-59. N.1, P.147-154.
335. Голованов В.И., Иняев И.В., Золотов Ю.А. // *ДАН СССР*. 1989. Т.308. С.888-891.
336. Поляков Е.В., Панфилова Л.В., Суриков В.Т. // В кн.: *Х конференция по экстракции*. М.: РАН. 1994 С.89.
337. Адамсон А. *Физическая химия поверхностей*. М.: Мир. 1999. 568 с.
338. Русанов А.И. *Фазовые равновесия и поверхностные явления*. Л.: Химия. 1967. С.216.
339. Поляков Е.В. // *Радиохимия*. 2000. Т.42. №5, С.423-426.
340. Поляков Е.В., Денисова Т.А., Максимова Л.Г. и др. // *ЖНХ*. 1997. Т.42. №3, С.365-370.
341. Falk H., Geerling R., Hattendorf B. et. al. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1997. V.359. P.352-356.
342. *Spectromass 2000. Operational Manual*. Kleve. Spectro Analytical Instrument GmBH.1998.Chapt.2. P.24.
343. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп./Р. Н. Плетнев, А. А. Ивакин, Д. Г. Клещев и др. М.: Наука. 1986. 160 с.
344. Вольхин В. В. /В кн.: *Химия и технология неорганических сорбентов*. Пермь: Пермский политех. ин-т. 1980. С.3-19.
345. Поляков Е.В., Ильвес Г.Н., Суриков В.Т., Емельянова Н.Н. / В кн.: *Термодинамика и неорганические материалы. Семинар СО РАН -УрО РАН*. Новосибирск: 2001 г. С.160-161.
346. Шараф М.А., Иллмэн Д.Л., Ковальски Б.Р. *Хемометрика*. Л.: Химия. 1989. 272 с.

347. Barysheva N.M., Garmasheva N.V., Polyakov E.V. et al. // XIII Int. Conf. Chemistry for Protection of the Environment. Abstracts. Hawaii, 2002. P.11.
348. Поляков Е.В., Ильвес Г.Н., Суриков В.Т. // Радиохимия. 2000. Т.42. №.5. С.431-434.
349. Улиг Г.Г., Ревя Р.Г. Коррозия и борьба с ней. Л.: Химия. 1989. С.106.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>1. ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ ФОРМ СОСТОЯНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В УЛЬТРАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....</b>	<b>3</b>
1.1. Современные экспериментальные методы определения форм состояния микрокомпонентов в водных средах. ....	3
1.2. Теоретическое моделирование реакционной способности гетерогенных форм микрокомпонентов, основанное на методе распределения. ....	52
1.3. Выводы.....	68
<b>2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФОРМ ИОННО-КОЛЛОИДНОГО СОСТОЯНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В РАСТВОРАХ МЕТОДАМИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ. ....</b>	<b>73</b>
2.1. Исследование ионно-коллоидного состояния Hg(0,I,II), Au(I,III), Ag(I), Bi(III) в растворах NaCl и природных водах. ....	73
2.1.1. Физико-химическое состояния и концентрирование микроколичеств ртути из челекенской воды. ....	76
2.1.2. Физико-химическое состояния золота и его концентрирование из хлоридных растворов и челекенской воды. ....	91
2.1.3. Физико-химическое состояния и концентрирование микроколичеств серебра из хлоридных растворов и имитата морской воды.....	105
2.1.4. Физико-химическое состояние и концентрирование микроколичеств висмута из хлоридных растворов и челекенской воды. ....	114
2.2. Кинетический анализ причин инертности и лабильности ионных форм микрокомпонента в сорбционных системах. ....	127
2.2.1. Кинетика сорбции микроколичеств золота сульфидом никеля в системе “NaCl – HCl – H <sub>2</sub> O”. ....	129
2.2.2. Кинетика сорбции микроколичеств ионов серебра сульфидами никеля и меди(II) в системе “NaCl – HCl – H <sub>2</sub> O” и ИМВ.....	139
2.3. Линейный механизм сорбции неоднородного сорбата- микрокомпонента по независимым маршрутам. ....	150
2.4. Экспериментальное исследование форм состояния микроколичеств Au(I), Ag(I), Bi(III) в растворах NaCl -Na <sub>2</sub> S. ....	163
2.4.1. Химия сорбционных процессов с участием тиокомплексов <sup>195</sup> Au(I) в системе NaNO <sub>3</sub> – NaCl-Na <sub>2</sub> S-HCl-H <sub>2</sub> O. ....	163
2.4.2. Химия сорбции с участием тиокомплексов <sup>110</sup> Ag(I) в системе NaNO <sub>3</sub> – NaCl-Na <sub>2</sub> S- HCl-H <sub>2</sub> O.....	172
2.5. Выводы.....	180
<b>3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАТИКИ СОРБЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ФОРМ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В РАВНОВЕСНЫХ И НЕРАВНОВЕСНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. 183</b>	
3.1. Экспериментальная проверка модели статки сорбции микрокомпонента, существующего в растворе одновременно в ионно-молекулярном состоянии и в виде сорбционного коллоида. ....	183

3.2. Анализ статистики сорбции ионных форм микрокомпонента катионитом в присутствии собственной коллоидной фазы; учет влияния физико-химического старения коллоида.....	194
3.3. Сорбционное поведение микроколичеств Sr-90 и Ba-133 в карбонатных и сульфатных растворах.....	211
3.3.1 Химическое состояние стронция в водно-карбонатных растворах.....	211
3.3.2. Определение химического состояния микроколичеств стронция, бария в сульфатных растворах методами распределения.....	235
3.3.3. Физико-химическое состояния Sr-90 и сопутствующих техногенных радионуклидов в промышленных водоемах В-4, В-10 и В-11 ПО «Маяк».....	254
3.4. Выводы.....	282
<b>4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ СЛЕДОВЫХ КОЛЛОИДОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ И РАДИОНУКЛИДОВ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКЦИИ И СОЭКСТРАКЦИИ ИХ КОЛЛОИДНЫХ ФОРМ. ....</b>	<b>286</b>
4.1. Термодинамическая модель распределения монодисперсных коллоидов между несмешивающимися фазами.....	286
4.2. Экспериментальное исследование коллоидно-химической экстракции микрокомпонентов в гетерогенных средах.....	297
4.2.1. Поведение элементов – примесей при коллоидно-химической экстракции гидроксидных коллоидов в расплав парафина.....	308
4.2.2. Экстракционное поведение микроколичеств сульфатов и карбонатов кальция и стронция в системе «электролит - расплав парафина».....	318
4.3. Определение долей ионного и коллоидного состояния микрокомпонентов в пресной воде методом коллоидно-химической экстракции.....	327
4.4. Выводы.....	337
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>340</b>



**Поляков Евгений Валентинович** – доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химических методов анализа Института химии твердого тела Уральского Отделения РАН.

Член международного радиэкологического общества (UIR), участник ликвидации аварии на Чернобыльской АЭС.

*Область научных интересов:* теория реакционной способности микроколичеств стабильных и радиоактивных элементов в гетерогенных водных системах, аналитическое и радиоаналитическое применение методов определения форм состояния, разделения и концентрирования микроэлементов.