

УДК 504.062.2:546.795.4

С.А. Кобец, Г.Н. Пшинко

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ Th(IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
pshinko@ukr.net

Исследованы формы нахождения Th(IV) в водных растворах на основе экспериментальных данных и рассчитанных с использованием констант устойчивости. Показано, что Th(IV) в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ М в растворах с $pH \leq 4$ существует в виде мономерных гидроксокатионных форм. При $pH \geq 6$ торий находится в виде образующихся термодинамически неустойчивых продуктов гидролиза, ассоциированных в коллоиды труднорастворимых гидроксидов – $Th(OH)_4$. Заряженные положительно, такие частицы при наличии минеральных взвесей сорбируются на отрицательно заряженной поверхности минерала, независимо от его природы, по механизму осаждения.

Ключевые слова: водные растворы, моделирующие природные воды, торий (IV), формы нахождения.

Введение. Миграционное поведение актиноидов в окружающей среде в значительной мере определяется их сорбцией на глинистых минералах и взаимодействием с природными гумусовыми кислотами, которые могут образовывать с металлами как легкорастворимые, так и нерастворимые комплексы [1 – 5].

В соответствии с классификацией [6] ионы элементов с параметрами ионных потенциалов (Z/r) $3 < Z/r < 7$ (Y, Ti, Zr, Cr, Fe, Ru, Rh, Ce, Th, Pu, U и др.) очень чувствительны к pH водной среды и образуют труднорастворимые гидроксиды, а в более щелочной области pH они становятся наиболее подвижными, преимущественно за счет образования комплексных анионных форм, коллоидов и суспензий.

Известно [7, 8], что ионы Th(IV) (торий рассматривается как природный радионуклид и как аналог четырехвалентных радионуклидов –

© С.А. Кобец, Г.Н. Пшинко, 2014

Np, Pu – более сложных для исследования) в водных средах склонны к гидролизу уже при $\text{pH} > 1$. Учитывая произведение растворимости $\text{Th}(\text{OH})_4$ ($\lg \text{PP} = -45$), образование истинных коллоидов гидроксида $\text{Th}(\text{IV})$ наблюдается даже при их микроконцентрациях в воде. Кроме того, в зависимости от pH водной среды, а также от концентрации $\text{Th}(\text{IV})$ могут образовываться не только аморфный осадок гидроксида $\text{Th}(\text{OH})_4$, но и разные мономерные и полимерные продукты гидролиза [9 – 14]. Процессы гидролиза $\text{Th}(\text{IV})$ в водных растворах изучены в работах [9 – 12], в которых было установлено, что гидролизные формы доминируют в достаточно широком диапазоне значений pH .

Цель данной работы – исследование форм нахождения $\text{Th}(\text{IV})$ в водных растворах (коллоидные, полимерные и взвешенные), моделирующих природные воды, в зависимости от его концентрации и природы минеральных (органоминеральных) взвесей.

Известно [4, 15], что в природных водах на состояние тория могут оказывать влияние и фульвокислоты (ФК) – образуются комплексные соединения $\text{Th}(\text{IV})$ – ФК с соотношением – 1 : 2, которые характеризуются значением $\beta = 4 \cdot 10^{12}$ ($\lg \beta = 12,6$) при степени диссоциации ФК, равной 0,5 ($\text{pH} 4,5 – 5$). В работе [16] показано, что для $\text{Th}(\text{IV})$ характерным также является образование фульватных анионных комплексов в диапазоне $\text{pH} 1,5 \div 4,5$, при котором происходит снижение сорбции тория монтмориллонитом в качестве модели неорганических частиц. Причем величины сорбции в присутствии ФК не соответствуют распределению его форм, учитывая образование только комплексов $\text{Th}\text{ФК}_2$; величины сорбции $\text{Th}(\text{IV})$ уменьшаются в более широком диапазоне значений pH , в том числе в нейтральной среде, что свидетельствует об участии в комплексообразовании гидроксоформ тория из-за его повышенной склонности к гидролизу. Установлено образование тройных гидроксофульватных комплексов при $\text{pH} > 3,5$ – $\text{Th}(\text{OH})_3\text{L}_2$ и $\text{Th}(\text{OH})_4\text{L}$, причем при значениях pH близких к нейтральным доминирующей является вторая форма гидроксофульвата тория.

Поскольку продукты гидролиза $\text{Th}(\text{IV})$ более устойчивые, чем комплексы с неорганическими лигандами [17], в природных водах практически весь торий находится в виде коллоидов или псевдоколлоидов [18, 19]. Эти формы $\text{Th}(\text{IV})$ достаточно эффективно поглощаются тонкодисперсными фракциями суспензий и в сорбированном состоянии мигрируют в окружающей среде [20 – 24]. Данные, полученные при исследовании сорбции микроколичеств $\text{Th}(\text{IV})$ на кремнеземе [20, 23], показали, что уже при $\text{pH} > 1,5$ значительная часть тория сорбируется на поверхности минералов.

В работах [21, 24] было также исследовано влияние органических природных веществ на сорбцию Th(IV) простыми окислами. При этом показана существенная роль pH и концентрации гумусовых кислот в механизме сорбции тория. Состояние радиоактивных изотопов, которые находятся в минимальных количествах, определяет их поведение как в самих водоемах, так и при очистке воды. Кроме того, состояние изотопов в воде имеет большее значение и для оценки их дальнейшего поведения при попадании в организм человека. Использование общепринятых методов расчета химических форм металлов на основании констант устойчивости комплексных соединений в зависимости от pH среды может привести к ошибочному представлению о существовании тех или иных форм, которые в природных водах на уровне микроконцентраций могут и не существовать. Возможность такого ошибочного представления тем больше, чем меньше константы устойчивости комплексных соединений и чем заметнее различия в физико-химических свойствах водных сред и тех условий, в которых были определены такие константы. Достаточно подробно в работе [25] исследовано состояние тория в водных растворах, в том числе и в водных растворах с различными значениями pH. Выявлено, что при концентрации тория $1 \cdot 10^{-4}$ М (pH 4) образуются биядерные комплексы типа $\text{Th}_2(\text{OH})_x$.

Методика эксперимента. Растворы Th(IV) были приготовлены из соли $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Для моделирования природных водных сред в дистиллированную воду с широким интервалом pH (1 ÷ 9) вводили определенные количества Th(IV) (концентрацию варьировали в диапазоне от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ М для его надежного фотометрического определения). Ионную силу (I) в модельных водных системах, равную 0,01, создавали с использованием раствора NaClO_4 , поскольку для перхлорат-аниона практически отсутствует его способность к комплексообразованию почти со всеми катионами металлов. Для моделирования минеральных и органоминеральных взвесей – типичных компонентов природных вод использовали монтмориллонит (Мн-т) в виде мономинеральной фракции, а также с осажденными на его поверхности гуминовыми кислотами (Мн-т – ГК) и гидроксидами железа (III) (Мн-т – Fe) (10 мг Fe(III) или ГК/г – Мн-т), фракция $\leq 0,25$ мм. Указанное позволяло оценить влияние pH, природы и концентрации взвешенных частиц, концентрации самого тория в растворе на образование его растворимых или нерастворимых форм (ионных мономерных, полимерных, коллоидных или взвешенных), а также определить потенциально доминирующие формы радионуклида в природных водах.

Рассчитаны формы Th(IV) при разных значениях pH на основе констант устойчивости его мономерных и полимерных форм, в первую очередь гидроксидных, позволяющих оценить образование не только растворимых или коллоидных его форм, но и состав и заряд последних. Образование форм тория, полученного из теоретически рассчитанного распределения, экспериментально проверено на модельных растворах, которые выдерживали в течение одних суток для установления равновесия в системе. Коллоидную (сорбированную на монтмориллонитовых взвесах) и растворимую формы Th(IV) разделяли методом центрифугирования при 6000 об/мин; в растворе определяли концентрацию тория спектрофотометрическим методом с арсеназо III при $\lambda = 665$ нм [26].

Долю растворимой формы Th(IV) (α , %) рассчитывали по формуле

$$\alpha = (C_p / C_0) 100,$$

где C_0 , C_p – соответственно исходная и равновесная концентрации тория, мкмоль/дм³.

Результаты и их обсуждение. *Формы нахождения Th(IV) в растворе.* На рис. 1 показано распределение форм тория в водной среде (в расчет были включены мономерные и полимерные гидроксидные формы, а также карбонатные и гидрокарбонатные комплексы, поскольку раствор находился в контакте с воздухом), рассчитанное на основании констант гидролиза и устойчивости комплексных соединений. Видно, что при pH > 1 наблюдается образование Th(OH)³⁺, а при повышении pH образуется и катионная гидроксиформа с более низким зарядом – Th(OH)₂²⁺. При исследуемой концентрации (100 мкмоль/дм³) образование Th(OH)₃⁺ не происходит вследствие формирования при pH > 3 более прочной формы – коллоидной твердой фазы Th(OH)₄, заряженной положительно. Анионные гидрокарбонатные комплексы Th(OH)₃CO₃⁻ появляются только при pH > 9, но даже при pH 10 их доля составляет не более 20% [12]. Полимерных форм на основе проведенных расчетов нами не обнаружено.

Исследовано pH осаждения коллоидной формы тория Th(OH)₄, отделяемого при фильтровании через мембранный фильтр ($d_{\text{пор}} = 0,1$ мкм) и центрифугирования, в зависимости от его исходной концентрации в растворе. Установлено, что при $C_{\text{Th}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М осаждение (или частичная сорбция катионных его гидроксиформ на стекле использованной химической посуды) наблюдается при pH > 4 (рис. 2).

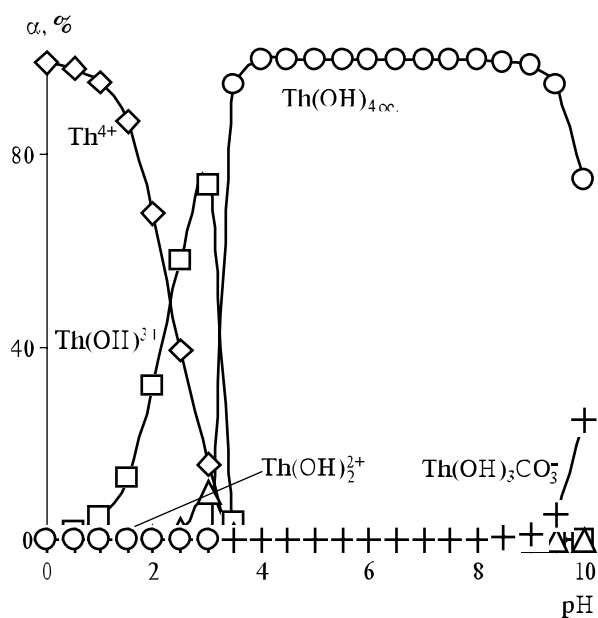


Рис. 1. Распределение форм Th(IV) при различных значениях pH в водном растворе ($C_{Th} = 100 \text{ мкмоль/дм}^3$).

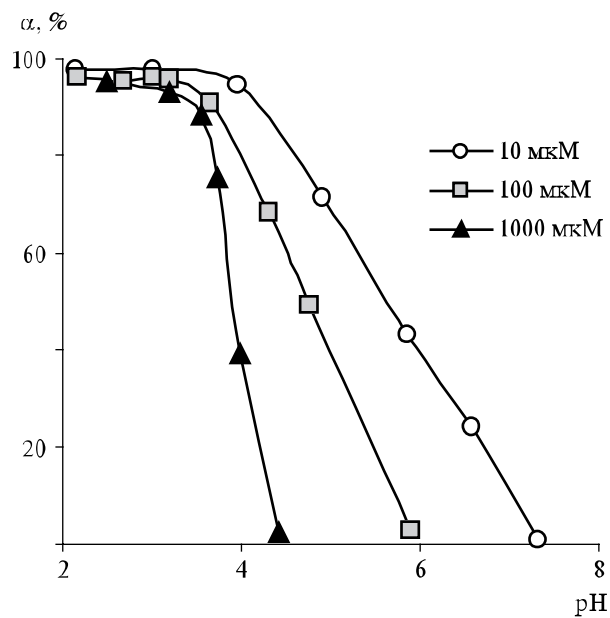


Рис. 2. Влияние pH на долю растворимых форм Th(IV) после фильтрования.

Видно (см. рис. 2), что при pH 3,6 осаждаются или сорбируются не более 10% Th(IV), а при $\text{pH} \geq 6$ он практически полностью осаждаются в виде гидроксида, поскольку его катионных форм в этой области pH не образуется. При $C_{\text{Th}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М растворимые коллоидные формы металла существуют только до $\text{pH} \geq 7,5$, а далее осаждаются в виде коллоидного гидроксида, в то время как при $C_{\text{Th}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М полное осаждение происходит уже при pH 4,4.

Для определения возможности образования полимерных гидроксоформ Th(IV) при концентрациях в диапазоне $1 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-4}$ М использовали спектрофотометрический метод. Оптическую плотность водных растворов тория измеряли в ультрафиолетовой области поглощения (выбрана длина волны $\lambda = 227$ нм, что позволило определить оптическую плотность растворов в указанном диапазоне концентраций в кварцевых кюветах с $l = 0,5; 1$ и 3 см, поскольку максимум поглощения находится при $\lambda < 200$ нм). Значение pH растворов составляло 3,5, так как в этих условиях pH не происходило коллоидообразование, а изменение молярного коэффициента светопоглощения (ϵ) в зависимости от концентрации металла позволяло судить об образовании полимерных форм. Особенностей процесса полимеризации во времени не наблюдалось, поскольку оптическая плотность растворов, выдержанных в течение двух часов, трех и десяти суток после их приготовления, практически не изменялась. Установлено, что коэффициент светопоглощения $\epsilon_{\lambda=227}$ для всех концентраций растворов тория составлял ≈ 1640 (небольшое расхождение от 1600 до 1680 обусловлено, вероятно, частичным образованием коллоидов). Это свидетельствовало о том, что полимерные формы тория при всех исследованных концентрациях не образовывались (например, при образовании димеров величина $\epsilon_{\lambda=227}$ уменьшилась бы в два раза).

Полученные данные указывают, что распределение форм нахождения тория в воде (см. рис. 1) соответствует реальной картине в водных средах, и образование полимерных гидроксоформ тория не наблюдается, несмотря на наличие большого числа констант, относящихся к полимерным гидроксоформам (таблица).

Следует отметить, что в реальных водных средах ($7 < \text{pH}_{\text{природ.воды}} < 9$) всегда присутствуют взвешенные минеральные и органоминеральные частицы природного происхождения, на которых торий будет адсорбироваться, в первую очередь, как в виде катионных гидроксокомплексов, так и в виде коллоидных форм. Поэтому было изучено влияние

природы взвешенных частиц на величину сорбции тория в зависимости от рН раствора (рис. 3).

Константы образования гидроксосоединений Th(IV) при 20 – 25°C и I = 0

Реакция комплексообразования	(lg K)	Лит. источник
$\text{Th}^{4+} + \text{H}_2\text{O} = \text{ThOH}^{3+} + \text{H}^+$	- 2,33	[11,18,20]
$\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Th}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	- 6,20	[11,13,18]
$\text{Th}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Th}(\text{OH})_3^+ + 3\text{H}^+$	-11,0	[11–13,18]
$\text{Th}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Th}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+$	-17,4	[11–13,18]
$2\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+} + 2\text{H}^+$	-5,7	[11 –13]
$2\text{Th}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Th}_2(\text{OH})_3^{5+} + 3\text{H}^+$	-7,87	[11,12]
$4\text{Th}^{4+} + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+} + 8\text{H}^+$	20,4	[11,13]
$4\text{Th}^{4+} + 12\text{H}_2\text{O} = \text{Th}_4(\text{OH})_{12}^{4+} + 12\text{H}^+$	26,7	[11,13]
$6\text{Th}^{4+} + 15\text{H}_2\text{O} = \text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+} + 15\text{H}^+$	-33,67*	[13]
$6\text{Th}^{4+} + 16\text{H}_2\text{O} = \text{Th}_6(\text{OH})_{16}^{8+} + 16\text{H}^+$	- 34,0	[11]
$\text{Th}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{ThO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})} + 4\text{H}^+$	- 8,2	[12,22]

* Приведены усредненные константы при I = 3 (NaClO₄).

Установлено, что при рН ≥ 6 практически весь торий находится во взвешенном состоянии независимо от природы поверхности минерала. В более кислой среде (рН 2 ÷ 4) большей сорбционной способностью обладает Мн-т – ГК, поскольку именно в этой области рН гуминовые кислоты полностью сорбированы на поверхности матрицы минерала, а с повышением рН часть ГК, а также заодно и комплексы Th – ГК будут частично переходить в раствор. В то же время для Мн-т – Fe наблюдаются наиболее низкие значения сорбции тория в указанной области рН (2 ÷ 4), что обусловлено частичным растворением железа на поверхности матрицы минерала в виде его гидролитических полимеров и переходом их в раствор одновременно с катионными гидроксоформами тория.

Мономинеральная фракция монтмориллонита занимает промежуточное положение по величинам сорбции тория в этой области рН, поскольку как катионные его формы, так и коллоидные частицы заряжены положительно и эффективно сорбируются на отрицательно заряженной поверхности монтмориллонита.

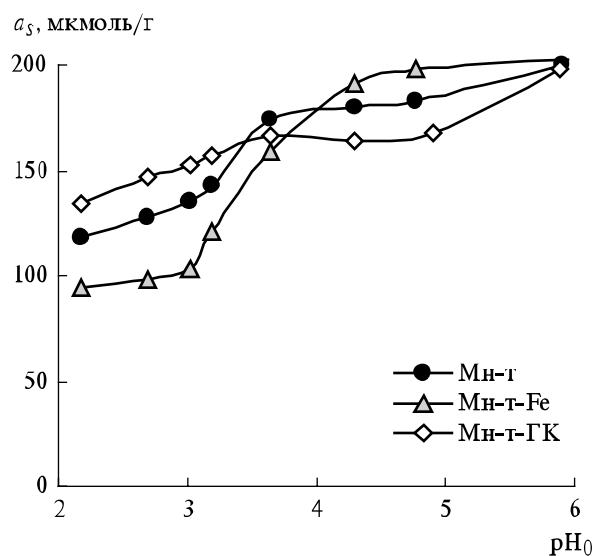


Рис. 3. Влияние pH водного раствора на величины сорбции $Th(IV)$ монтмориллонитом черкаским (Мн-т) и этим же минералом с осажденными на его поверхности гуминовыми кислотами (Мн-т – ГК) и гидроксидами железа (III) (Мн-т – Fe) (10 мг Fe (III) или ГК/г Мн-т). $C_{Th} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{минерала}} = 0,5$ г/дм³.

Однако при дальнейшем повышении pH все сорбенты, независимо от их природы и емкости, практически полностью сорбируют образующиеся продукты гидролиза, ассоциированные в коллоиды труднорастворимых гидроксидов – $Th(OH)_4$ на поверхности матрицы минерала, по механизму осаждения.

Выводы. Таким образом, проведенные исследования показали, что $Th(IV)$ в природных водах может находиться преимущественно в сорбированном состоянии на взвешенных веществах, всегда имеющих даже в самых чистых подземных водах в незначительных количествах, независимо от их природы и концентрации, играющих роль твердой матрицы для осаждения коллоидных частиц его гидроксидов.

Резюме. Досліджено форми знаходження $Th(IV)$ у водних розчинах на основі експериментальних даних і розрахунків з використанням констант стійкості. Показано, що в діапазоні концентрацій $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М $Th(IV)$ в розчинах з $pH < 4$ існує у вигляді мономерних гідроксокатіонних форм. При $pH \geq 6$ торій знаходиться у вигляді утворених термодинамічно нестійких продуктів гідролізу, асоційованих

у колоїди важкорозчинних гідроксидів – $\text{Th}(\text{OH})_4$. Заряджені позитивно, такі частинки при наявності завислих речовин сорбуються на негативно зарядженій поверхні мінералу, незалежно від його природи, за механізмом осадження.

S.A. Kobets, G.N.Pshinko

FACTORS AFFECTING FORMS OF Th(IV) OCCURRENCE IN NATURAL WATERS

Summary

The results of studying of the forms of Th(IV) occurrence in aqueous solutions based on experimental determination of the proportion of soluble and colloidal its forms and calculated using stability constants known from the literature. It is shown that in the concentration range of $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ M Th(IV) in solution at $\text{pH} < 4$ exists as monomer hydroxocationic forms. In the $\text{pH} \geq 6$ thorium in the form of thermodynamically unstable hydrolysis products associated into colloidal sparingly soluble hydroxides – $\text{Th}(\text{OH})_4$, which are charged positively, exists in the form of suspended particles, i.e., is sorbed on the negatively charged surface of mineral matrix, regardless of its nature, according to the mechanism of deposition.

Список использованной литературы

- [1] *Moulin V., Moulin C.* // Radiochim. Acta. – 2001. – **89**. – P. 773–778.
- [2] *Kurosawa S., Ueta S.* // Pure Appl. Chem. – 2001. – **73**, N 12. – P. 2027–2037.
- [3] *Павлюцкая Ф.И., Поспелов Ю.Н., Мясоедов Б.Ф. и др.* // Радиохимия. – 1991. – **33**, № 3. – С. 112–119.
- [4] *Choppin G.R.* // Radiochim. Acta. – 1988. – **44/45**. – P. 23–28.
- [5] *Reiller P., Moulin V., Casanova F. et al.* // Appl. Geochim. – 2002. – **17**. – P.1551 – 1562
- [6] *Ковда В.А.* Биохимия почвенного покрова. – М.: Наука, 1985. – 364 с.
- [7] *Старик И.Е.* Основы радиохимии. – Л.: Наука, 1969. – 647 с.
- [8] *Рябчиков Д.И., Гольбрайх Е.К.* Аналитическая химия тория – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 296 с.
- [9] *Moulin C., Amekraz B., Hubert S., Moulin V.* // Anal. Chim. Acta. – 2001. – **441**. – P. 269–279.

- [10] *Walther C.* // *Colloids and Surfaces, A.* – 2003. – **217**. – P. 81–92.
- [11] *Bentouhami E., Bouet G.M., Meullemeestre J. et al.* // *Comptes Rendus Chimie.* – 2004. – **7**, N 5. – P. 537–545.
- [12] *Ekberg C., Albinsson Y., Comarmond M.J.* // *J. Solut. Chem.* – 2000. – **29**, N 1. – P. 63–86.
- [13] *Neck V., Kim J.I.* // *Radiochim. Acta.* – 2001. – **89**, N 1. – P. 1–16.
- [14] *Neck V., Muller R., Bouby M. et al.* // *Ibid.* – 2002. – **90**, N 9/11. – P. 485–494.
- [15] *Cacheris W.P., Choppin G.R.* // *Ibid.* – 1987. – **42**, N 4. – P. 185 – 190.
- [16] *Пушико Г.Н., Тимошенко Т.Г., Боголепов А.А.* // *Радиохимия.* – 2009. – **51**, № 1. – С. 80–83.
- [17] *IUPAC CHEMICAL DATA SERIES. Stability constants of Metal – Ion Complexes. Pt. A: Inorganic Ligands / Compiled by E. Hogfeldt.* – Oxford; New York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt: Pergamon Press, 1982. – N 21. – 310 p.
- [18] *Osthols E., Bruno J., Grenthe I.* // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1994. – **58**, N 2. – P. 613–623.
- [19] *Lieser K. H., Ament A., Hill R. et al.* // *Radiochim. Acta.* – 1990. – **49**, N 2. – P. 83–100.
- [20] *Hongxia Z., Zheng D., Zuyi T.* // *Colloid and Surfaces, A.* – 2006. – **278**, N 1. – P. 46–52.
- [21] *Chen C.L., Wang X.K.* // *Appl. Geochem.* – 2007. – **22**, N 2. – P. 436–445.
- [22] *Reiller P., Moulin V., Casanova F. et al.* // *Radiochim Acta.* – 2003. – **91**. – P. 513–524.
- [23] *Osthols E.* // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1995. – **59**, N 7. – P. 1235–1249.
- [24] *Murphy R.J., Lenhart J.J., Honeyman B.D.* // *Colloid and Surfaces, A.* – 1999. – **157**, N 1. – P. 47–62.
- [25] *Давыдов Ю.П., Торопов И.Г.* // Сб. науч. тр. "Современные методы разделения и определения радиоактивных элементов". – М.: Наука, 1989. – С. 90–94.
- [26] *Упор Э., Мохай М., Новак Д.* Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. – М.: Мир, 1985. – 385 с.

Поступила в редакцию 04.10.2012 г.