

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

69/2-81

12/1-81

P12-80-662

Ю.Т.Чубурков, А.Г.Попеко, А.Адамек,  
О.Константинеску, М.Константинеску,  
Л.К.Альперт

ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ,  
СОРБИРОВАННЫХ АНИОНИТОМ  
ИЗ ЧЕЛЕКЕНСКИХ РАССОЛОВ,  
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ СМОЛЫ

Направлено в журнал "Радиохимия"

1980

В работе Флерова с сотрудниками <sup>1/1</sup> описаны опыты по концентрированию тяжелых элементов из геотермальных рассолов п/о Челекен /Юго-Восточный Каспий/ с помощью сорбции на анионообменной смоле. При измерении активности насыщенной смолы детекторами множественной эмиссии нейтронов было зарегистрировано присутствие спонтанно делящегося нуклида. Высказано предположение, что этот нуклид, возможно, является спонтанно делящимся изотопом сверхтяжелого элемента /СТЗ/ и что порядковый номер этого нуклида находится в интервале  $Z = 108-116$ .

Обнаружение нового излучателя в гидротермах, обогащенных летучими элементами <sup>2/2</sup>, позволяет предположить, что он обладает повышенной летучестью. С другой стороны, в соответствии с законом Менделеева гипотетические элементы с упомянутыми выше  $Z$  могут быть высшими гомологами подгрупп цинка, галлия, германия, мышьяка, селена или платиновых металлов. Экстраполяции, см., например, <sup>2,3/</sup>, и расчеты физико-химических свойств СТЗ  $/Z = 108-116/$  <sup>4/</sup> позволяют считать, что их общим характерным свойством является относительно высокая летучесть в элементарном состоянии или в виде некоторых соединений с хлором или кислородом.

В настоящей работе предпринята попытка сравнить поведение неизвестного спонтанно делящегося нуклида, сорбированного на ионообменной смоле из челекенских рассолов, с поведением элементов упомянутых выше подгрупп, а также урана и калифорния.

В опытах измерена доля атомов спонтанно делящегося нуклида и других элементов, оставшаяся в нелетучем остатке после термодеструкции смолы.

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕДУРЫ И ИЗМЕРЕНИЯ

Матрица смолы является сополимером дивинилбензола с винилпиридином. Составляющие его мономеры весьма летучи. Винилпиридин разлагается при  $158^{\circ}\text{C}$  на летучие компоненты. Пиридин кипит при  $115,3^{\circ}\text{C}$ , дивинилбензол имеет температуру кипения  $210,55^{\circ}\text{C}$ . Термодеструкция смолы при нагреве без доступа воздуха начинается уже при  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ . При нагреве смолы в потоке инертного газа /аргон/ в реакторе остаются нелетучие минеральные соли и обугленная "органика". Условно этот материал ниже будет называться нелетучим остатком. Определение относительного содержания раз-

Таблица 1

Содержание элементов в насыщенной смоле /8/

Элемент	Содержание /%/
Be	$2 \cdot 10^{-3} *$
B	0,3
Na	1,5
Mg	1,2
Ti	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Ca	2,9
Mn	$2 \cdot 10^{-2}$
Fe	0,14
Cu	$7 \cdot 10^{-4}$
Zn	0,22
Ag	$1 \cdot 10^{-4}$
Sn	$5 \cdot 10^{-4}$
Pb	$6 \cdot 10^{-3}$
Tl	$< 6 \cdot 10^{-4}$
U	$3 \cdot 10^{-6}$
Сумма: 6,29	

\*В статье /8/ утерян множитель  $10^{-3}$ .

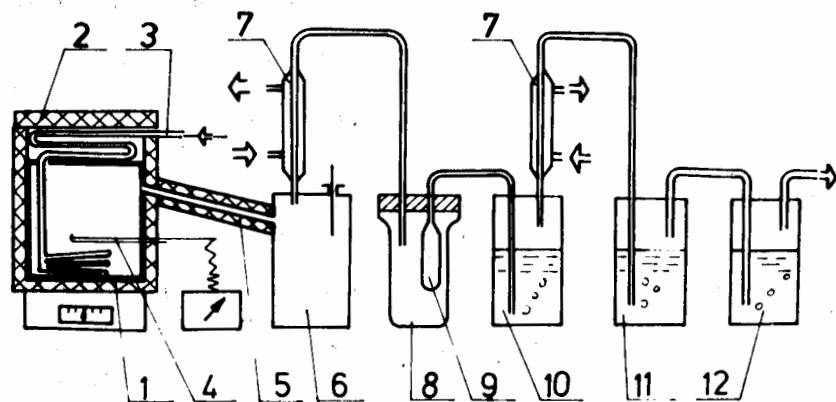
мощью термохроматографии по методике, описанной в работе /8/. Изотопы свинца выделялись из окиси висмута, облученной протонами, с помощью радиохимических процедур /7/.

Для перевода полученных радиоактивных метчиков на насыщенную ранее смолу /8/ они вносились в челекенский рассол, и затем проводился изотопный обмен со смолой в динамических или статических условиях. Содержание элементов в насыщенной смоле показано в табл.1.

Схема установки для термодеструкции смолы изображена на рисунке. "Меченая" смола помещалась в реактор-1, расположенный в термостате-2 с регулируемым нагревом. Использовались два вида реакторов: малый - в виде трубки- и большой - в виде прямоугольного сосуда. Реакторы изготовлялись из нержавеющей стали. Температура измерялась в двух точках системы: в объеме термостата и непосредственно в смоле с помощью термопары, помещенной в герметическую тонкостенную трубку.

личных элементов в нелетучем остатке производилось рентгено-флуоресцентным методом или с помощью радиоактивных индикаторов. Содержание свинца определялось двумя методами.

В опытах использовались радиоактивные метчики без носителя:  $^{183,184}\text{Re}$ ,  $^{185}\text{Os}$ ,  $^{189}\text{Ir}$ ,  $^{195m,203}\text{Hg}$ ,  $^{200,201}\text{Tl}$ ,  $^{200,203}\text{Pb}$ ,  $^{205,203}\text{Bi}$ ,  $^{206}\text{Po}$ ,  $^{249}\text{Cf}$ . Использовался калифорний-249, выделенный /5/ из берклия-249. Изотопы рения, осмия, иридия, ртути, таллия и висмута получены путем облучения окиси висмута быстрыми протонами /650 МэВ/ на синхроциклотроне Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ или золота, вольфрама и тантала - ускоренными ионами углерода и гелия на циклотронах тяжелых ионов У-300 и У-200 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Выделение ртути, таллия и висмута /из золота/, рения и осмия /из вольфрама/ проводилось с по-



Установка, использованная для переработки 43,2 кг смолы. 1 - реактор /290x300x320/ мм из нержавеющей стали. 2 - термостат, 3 - трубка для подачи газа в реактор, 4 - термопара, 5 - цилиндрическая печь, 6 - сосуд из нержавеющей стали для сбора конденсата, 7 - холодильник, 8 - сосуд с фильтром, 9 - фильтр для улавливания аэрозолей, 10,11,12 - ловушки с метанолом, кислотой и щелочью.

Таблица 2

№№ опытов	Вес переработанной смолы /кг/	Вес нелетучего остатка /кг/	Объем пропущенного газа /л/
1	0,1	0,03	2
2	11,5	4,87	144
3	10,07	2,89	144
4	10,3	2,82	144
5	11,3	2,96	144

В начале опыта температура в реакторе устанавливалась около  $150^\circ\text{C}$  с целью удаления из смолы влаги. Затем температура медленно поднималась до  $\sim 400^\circ\text{C}$  и поддерживалась постоянной в течение  $\sim 10$  часов. Через смолу продувался аргон. В системе было предусмотрено измерение давления и скорости газа. Аргон к реактору подводился по медному змеевику, помещенному в термостат для предварительного подогрева.

Для очистки сбрасываемого газа летучие органические фракции конденсировались в сосуде-6. В сосуде-8 газ проходил через фильтр для улавливания органических аэрозолей, который состоял из трубки, изготовленной из пористой нержавеющей стали и обернутой лавсановым ядерным фильтром<sup>9/</sup> с диаметром пор ~0,1 мкм. Далее стояли ловушки 10-12 /см. рисунок/.

По окончании опыта проводились  $\gamma$ -спектроскопический или рентгено-флуоресцентный анализы нелетучего остатка. В опытах с радиоактивными метками брались навески смолы по ~100 г. Для изучения поведения спонтанно делящегося нуклида использовались порции смолы весом ~10 кг. Элементный анализ нелетучего остатка в этом случае проводился с помощью рентгено-флуоресцентного метода. Содержание урана в нелетучем остатке определялось трековым методом<sup>10/</sup>, а содержание урана в смоле проверялось способом, описанным в работе<sup>11/</sup>.

В четырех опытах переработано 43,2 кг смолы и получено 13,5 кг нелетучего остатка. В табл.2 даны условия опытов.

Активность спонтанного деления нелетучего остатка измерялась методом детектирования актов множественной эмиссии нейтронов<sup>12/</sup>.

Эффективность регистрации спонтанного деления ( $\alpha$ ) детекторами множественной эмиссии нейтронов зависит от среднего числа нейтронов ( $\bar{\nu}$ ), испускаемых при делении и от эффективности регистрации одиночных нейтронов ( $\epsilon$ )<sup>12/</sup>. Для использованного в настоящей работе детектора эффективность регистрации спонтанного деления  $^{238}\text{U}$  ( $\bar{\nu} = 2$ ) составляла ~0,15, а эффективность регистрации спонтанного деления  $^{252}\text{Cf}$  ( $\bar{\nu} = 3,74$ )  $\approx 0,4$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работах<sup>1,13/</sup> были проанализированы данные о множественности нейтронов, сопровождающих деление неизвестного нуклида. На основании данных этих работ можно полагать, что величина  $\bar{\nu}$  для неизвестного нуклида близка к 3,5.

В табл.3 приведены результаты измерения активности 9 кг смолы<sup>11/</sup>, насыщенной на челекенских рассолах, и нелетучего остатка от термодеструкции 43,2 кг этой смолы, а также ожидавшееся количество зарегистрированных актов спонтанного деления урана-238, присутствующего в образцах.

В табл.3 приводятся также оценки удельной активности исходной смолы и нелетучего остатка, выполненные в предположении, что для неизвестного нуклида  $\bar{\nu} \approx 3,5$ . Учитывая вес переработанной смолы /43,2 кг/ и полученного остатка /13,5 кг/, можно заключить, что вместо ожидавшихся 260+60 актов спонтанного деления зарегистрировано только 30+15. Таким образом, со-

Таблица 3

Наименование образца	Вес /кг/	Время измерения /сутки/	Зарегистрированное число совпадений нейтронов с кратностью	Концентрация урана /г/г/	Ожидаемое число совпадений нейтронов от $^{238}\text{U}$	Расчетная активность при $\bar{\nu} = 3,5$ (сп. дел. /сутки. кг)			
							$\epsilon$	$\eta = 2$	$\eta = 3$
Исходная смола	9	88	0,27	31	10	1	$3 \cdot 10^{-8}$	1	0,20+0,05
Нелетучий остаток	13,5	30	0,34	10	3	0	$6 \cdot 10^{-8}$	2	0,07+0,03

Таблица 4

Содержание элементов в нелетучем остатке в процентах

Cl	- 80	Zb	- 65	Ba	- 100	Tl*	~ 50
K	- 100	As	- 100	Re*	~ 95	Pb*	- 100
Ca	- 100	Sr	- 100	Os*	~ 95	Bi*	~ 95
Fe	- 100	Br	- 100	Jr*	- 100	Po*	< 90
Cu	- 100	J	- 100	Hg*	~ 30	Cf*	- 100

\* результаты получены с помощью радиоактивных индикаторов.

держание неизвестного спонтанно делящегося нуклида в остатке не превышает 20% от его содержания в исходной смоле.

В табл.4 сведены данные о содержании различных элементов в нелетучем остатке /в процентах/. За 100% принято их содержание в исходной навеске смолы.

Металлы, сорбированные на смоле, составляют 6% от веса насыщенной смолы /см. табл.1/. При этом основную долю составляют натрий, магний, кальций, железо и цинк. Учитывая, что анионит из концентрированных хлоридных рассолов сорбирует отрицательно заряженные хлоридные комплексы этих элементов, можно с уверенностью сказать, что ~15% от веса насыщенной смолы приходится на хлор-ион.

Помня об отсутствии кислорода в реакторе, необходимо учитывать восстановительный характер среды, в которой происходит процесс концентрирования металлов.

Следовательно, полученные данные показывают, что спонтанно делящийся нуклид в хлорсодержащей восстановительной среде обладает заметной летучестью при температурах  $\leq 400^\circ\text{C}$ . Повышенная летучесть спонтанно делящегося нуклида замечена также в экспериментах по его концентрированию из вещества метеорита Алленде <sup>14</sup>. Такое совпадение можно отнести в пользу предположения, сделанного в работе <sup>11</sup>, о том, что оба неизвестных излучателя /один, извлеченный из гидротерм п/о Челекен <sup>8</sup>, и другой, наблюдавшийся в метеорите Алленде <sup>5</sup> / принадлежат к области СТЭ.

В то же время для калифорния, как одного из трехвалентных актиноидов, в этих условиях степень отгонки близка к нулю. Степень отгонки урана с использованием радиоактивного метчика не определялась. Содержание урана в нелетучем остатке и смоле измерено с точностью 50% <sup>11</sup>, что не позволяет сделать оценку степени отгонки урана. Однако можно предположить, что небольшая часть его улетучилась, т.к. у него имеется устойчивый летучий хлорид  $\text{UCl}_6$  / $T_{\text{кип.}} \text{UCl}_6 = 277^\circ\text{C}$ ,  $H_{\text{обр.}} = 272,6$  ккал/моль/.

Ртуть и элементы, имеющие устойчивые летучие низшие хлориды /цинк, таллий/, в той или иной мере покидают смолу с летучими продуктами /см. табл.4/.

Поведение мышьяка, висмута и полония, имеющих низшие летучие хлориды, определяется, видимо, меньшей устойчивостью хлоридов, а также тем, что эти металлы сильно гидролизуются в челекенском рассоле (рН=6) и на смолу сорбируются в виде хлоргидратных комплексов или анионов.

Особо необходимо подчеркнуть, что практически полностью остались в остатке рений, осмий и иридий. Этого следовало ожидать при восстановительном характере среды, высоком окислительно-восстановительном потенциале и сравнительно малой устойчивости хлоридов этих элементов.

Из полученных данных видно, что спонтанно делящийся нуклид имеет поведение, отличное от поведения, которое можно предположить в этих условиях для еще более "благородного" экаплатиноида ( $Z \approx 110$ ) <sup>14</sup>.

#### ВЫВОДЫ

1. В хлоридно-восстановительной среде летучесть спонтанно делящегося нуклида близка к летучести таллия и ртути и выше, чем летучесть платиновых металлов, свинца, висмута, полония и актиноидов.

2. Поведение неизвестного спонтанно делящегося нуклида отлично от ожидаемого поведения экаплатиноидов с  $Z \approx 110$ .

3. Активность спонтанного деления, обнаруженная в ионообменной смоле, экспонированной на гидротермах Челекена, не связана со спонтанным делением актиноидов.

В заключение авторы считают приятным долгом поблагодарить за постановку задачи и интерес к работе Г.Н.Флерова, за интерес к работе и ценные замечания И.Звару и Г.М.Тер-Акопяна, за помощь в проведении эксперимента Ю.С.Короткина, В.П.Перельгина, Е.Л.Журавлеву, Э.Лангрока, С.А. Плешукову, Д.В.Петрова и за участие в обсуждении результатов работы Б.Л.Жуйкова.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Flerov G.N. et al. Z.Phys., 1979, H292, p.43.
2. Чубурков Ю.Т., Лебедев Л.М. "Радиохимия", 1974, 16, 4, с.524.
3. Айхлер Б. ОИЯИ, P12-7767, Дубна, 1974.
4. Kelley O.L., Seaborg G.T. Ann.Rev.Nucl.Sci., 1977, 27, p.139.
5. Казакова Г.М., Косяков В.Н., Ерин Е.А. "Радиохимия", 1975, 17, 2, с.311.
6. Баяр И. и др. ОИЯИ, P12-7164, Дубна, 1973.
7. Бетенеков Н.Д., Губанова А.Н., Чубурков Ю.Т. ОИЯИ, P12-80-340, Дубна, 1980.
8. Чубурков Ю.Т. и др. "Радиохимия", 1974, XVI, 4, с.823.
9. Флеров Г.Н. ОИЯИ, P7-7571, Дубна, 1973.
10. Капусцик А. и др. ПТЭ, 1968, 43.
11. Адамек А., Попеко А.Г., Чубурков Ю.Т. ОИЯИ, P12-80-379, Дубна, 1980.
12. Флеров Г.Н. и др. ЯФ, 1974, 20, с.472.
13. Попеко А.Г., Тер-Акопян Г.М. ЯФ, 1979, 28, с.604.
14. Zhuikov B.L., Zvara I. Radiochem.Radioanal.Lett., 1980, 44, p.47.
15. Флеров Г.Н. и др. ЯФ, 1977, 26, с.449.

Рукопись поступила в издательский отдел  
14 октября 1980 года.