

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

4916 / 82

P12-82-529

Ю.С.Короткин, Г.М.Тер-Акопьян, А.Г.Попеко,
Т.П.Дробина, Е.Л.Журавлева

ХИМИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ
НОВОГО ПРИРОДНОГО
СПОНТАННО ДЕЛЯЩЕГОСЯ НУКЛИДА
ИЗ РАСТВОРОВ С НИЗКИМ СОЛЕВЫМ ФОНОМ

Направлено в журнал "Радиохимия"

1982

ВВЕДЕНИЕ

В 1977 году Флеровым и др.^{/1/} была обнаружена в некоторых метеоритах активность спонтанного деления, которая была объяснена авторами распадом нового, неизвестного ранее, спонтанно делящегося нуклида, относящегося, возможно, к области сверхтяжелых элементов /СТЭ/. Термохимическая переработка вещества метеорита Алленде^{/2/} показала, что эта активность возгоняется в токе водорода и кислорода при 1000°C вместе с химическими гомологами элементов 112-118 и другими летучими элементами.

Поиск неизвестного нуклида в земных образцах привел к обнаружению избыточной спонтанно делящейся активности в геотермальных рассолах полуострова Челекен^{/3/}. Неизвестный нуклид сконцентрировали из рассолов на анионообменной смоле, при этом активность в образце смолы весом 10 кг составляла около 1 события деления в сутки. Результаты измерений указывают на то, что 10 кг смолы извлекают неизвестный нуклид из ~1 м³ геотермального рассола, в этом случае концентрация неизвестного нуклида в челекенских рассолах составляет около 10⁻¹⁶ г/г*.

В работе^{/4/} сообщалось о результатах измерения на нейтронном детекторе /НД/ активности гидроокисей /6 кг/, осажденных из кислотных смывов с анионообменной смолы, насыщенной челекенскими рассолами. При этом было зарегистрировано 72 события спонтанного деления за 13 суток измерений, что соответствует концентрации нуклида 1,5·10⁻¹³ г/г. Достигнутый фактор обогащения относительно исходного рассола равен 10³ раз.

В настоящей работе сделана попытка сконцентрировать полученную активность /соответствующую ~10¹¹ ядер/ в образце возможно малого веса /не более 1 г/, что необходимо для опытов по идентификации СТЭ различными ядерно-физическими методами. Таким образом, следующая степень обогащения неизвестного нуклида из гидроокисей должна была составить >5·10³ раз.

Естественно, что выбор того или иного метода химического обогащения СТЭ определяется прежде всего нашими представлениями о их возможных химических свойствах^{/5-8/}.

Наиболее очевидным общим свойством СТЭ с Z=108-117 является их халькофильность, то есть они должны относиться к "мягким" кислотам по классификации Пирсона^{/10/}. Исходя из этого, мы про-

*При оценке концентрации в образцах искомого СТЭ обычно предполагают, что его период полураспада равен 10⁹ лет.

вели подробное изучение некоторых свойств сульфидов металлов /в основном рНР_{MeS}/ с целью экстраполяции найденных закономерностей на область СТЭ. Эти экстраполяции позволили нам сделать вывод, что вопреки распространенному мнению сульфиды элементов 113, 114, 115 /+1/, 116, 117 должны иметь высокую растворимость /рНР=10-20/, чем можно объяснить /особенно в присутствии высоких концентраций хлор-ионов/ слабую сорбцию неизвестного нуклида из челекенских рассолов на сульфиде железа^{/3/}. Очевидно, что концентрирование СТЭ на сульфидах при этих условиях возможно только при соосаждении СТЭ с сульфидами по механизму образования двойных соединений или твердых растворов^{/11/}. В силу халькофильности СТЭ для их концентрирования перспективны экстрагенты, содержащие активные S-группы^{/12/}. В этом случае СТЭ должны извлекаться за счет образования координационно-сольватных соединений либо ионных ассоциатов с молекулами экстрагента^{/13/}.

Для концентрирования микроэлементов широко используется также соосаждение их с гидроокисями металлов и другими мало растворимыми соединениями. Обработка опубликованных данных и результаты наших экспериментов позволили выявить корреляцию между гидролизом макрокомпонента /коллектора/ и соосаждением с ним микроэлементов, которая, как оказалось, достаточно строго определяется значениями ионных потенциалов. Это позволило предсказать условия соосаждения СТЭ /Z = 108/ с гидроокисями различных металлов из растворов с низким солевым фоном. Наиболее приемлемыми для концентрирования СТЭ из солевых растворов /μ = 1-2 моль/л/ являются гидроокиси железа /+3/ при рН = 8, что показано в нашей предыдущей работе^{/4/}, марганца /+4/ MnO₂ при рН = 1-2. При низком солевом фоне /μ < 0,5/ соосаждение некоторых СТЭ с гидроокисью железа может происходить при рН = 4-5. В реальных природных рассолах /например, в челекенских рассолах с μ = 5/ значения рН соосаждения СТЭ с гидроокисями будут несколько выше /см. также рис.6/.

Соосаждения с сульфидами /экстракция сульфидами/ и гидроокисями являются наиболее перспективными процессами концентрирования СТЭ на данном этапе исследования. Метод соосаждения с носителями позволяет в одну-две стадии перейти от больших перерабатываемых объемов к образцам относительно малого объема и веса, на которых возможно дальнейшее изучение химических свойств самыми различными методами. Кроме того, процессы соосаждения микроэлементов широко распространены в геохимических процессах, поэтому можно надеяться, что полученные результаты будут полезны для прогнозирования поведения СТЭ в природных объектах.

Учитывая все вышесказанное, мы старались при химической переработке гидроокисей, полученных из кислотных смывов с анионита, насыщенного челекенскими рассолами^{/4/}, следовать схеме классического метода химического анализа, который служит основой для аналитической классификации элементов^{/15/}. При этом элементы

предварительно разделяются на хлориды /нерастворимый осадок/, группу сероводорода, группу гидрата окиси аммония /или сернистого аммония/ и анионы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для контроля за поведением неизвестного нуклида в процессе его химического концентрирования применялись методы детектирования, основанные на регистрации мгновенных нейтронов спонтанного деления и осколков спонтанного деления; подробное описание детекторов мгновенных нейтронов приводится в работе /4/. Редкие акты спонтанного деления обнаруживались в результате наблюдения событий, в которых за короткий промежуток времени /250 мкс/ детектор регистрировал не менее двух нейтронов. Фон детектора благодаря эффективной защите от космических лучей /1100 метров водного эквивалента/ составлял не более одного события в год. При таком способе измерения вероятность регистрации спонтанного деления зависела от величины $\bar{\nu}$ среднего числа мгновенных нейтронов. Ввиду малого статистического материала и экспериментальных трудностей эта величина ($\bar{\nu}$) известна лишь очень приблизительно /4/, и оценка эффективности детектора при регистрации спонтанного деления искомого нуклида дает величину $\approx 0,2-0,5$. В дальнейшем мы всюду будем считать эффективность регистрации на НД равной 0,5 /то есть $\bar{\nu} \approx 4^{1/4}$ /.

В случае образцов малого веса /несколько десятков граммов/ измерение их проводилось несколькими методами: на нейтронных детекторах /НД/, на больших пропорциональных счетчиках /ПС/, на ионизационной камере /ИК/ с площадью электродов до 0,5 м², а также с помощью трековых твердотельных детекторов /ТД/. Эффективность регистрации событий спонтанного деления пропорциональными счетчиками составляла 60%, а твердотельными детекторами - 80%. Активность образцов /A/ определялась как произведение эффективности счета (f) и числа (N) зарегистрированных событий спонтанного деления ($A = f N/t$), где t - время измерения в сутках.

Контроль за возможным загрязнением техногенными спонтанно делящимися изотопами (Сm, Cf)

Единственным возможным источником фона спонтанного деления в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ являются изотопы плутония, кюрия и калифорний-249, применяемые в качестве материала циклотронных мишеней. Возможность загрязнения изучаемых образцов контролировалась измерением их альфа-активности. Для обеспечения высокой эффективности такого контроля к мишенному материалу добавлялись изотопы Cm-244 и Cf-249 в количестве, обеспечивающем отношение числа альфа-частиц к числу спонтанных делений / α /сп.д./ не меньше $2 \cdot 10^5$. Основной вклад в α -спектрах

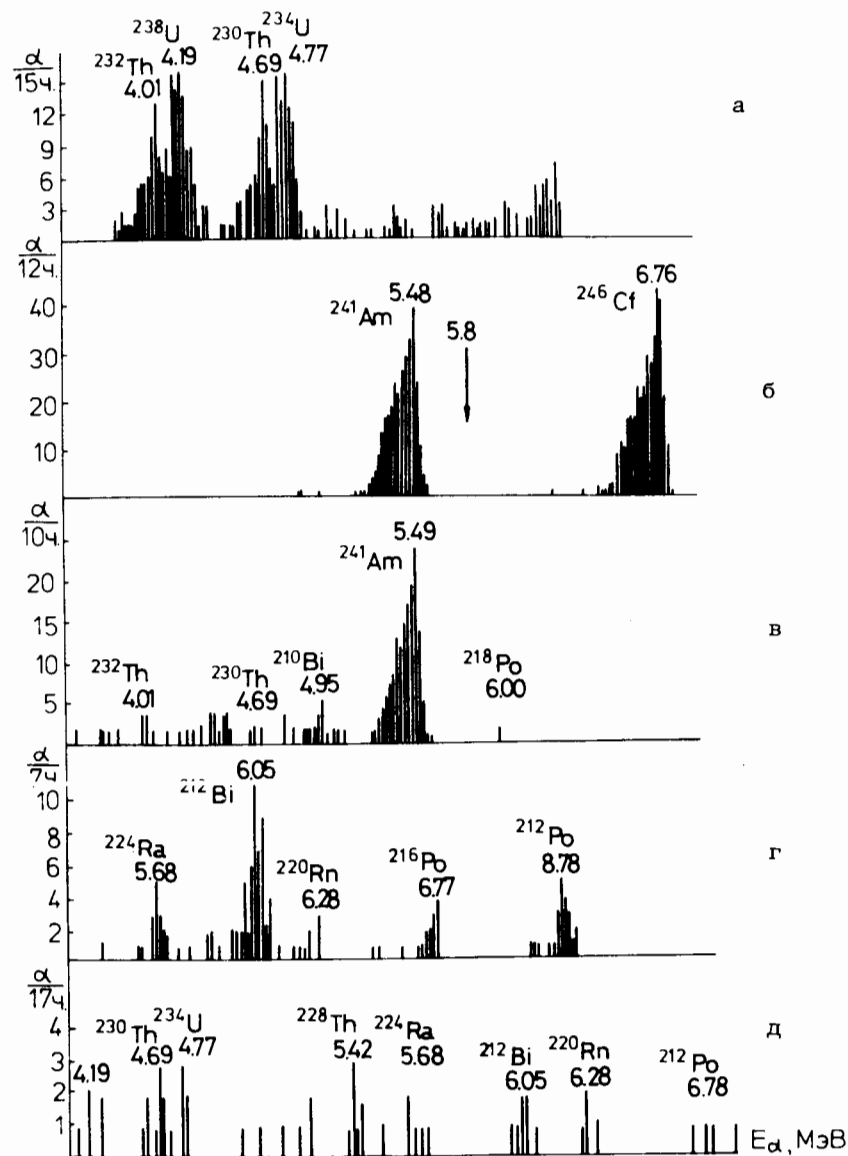


Рис.1. Альфа-спектры трансурановых фракций образцов, содержащих неизвестный спонтанно делящийся нуклид: а/ Th-U - фракция, выделенная из 1% образца "гидроокисей", химический выход - 80%; б/ Cf - фракция, выделенная из 1% образца "гидроокисей", отметки Am-241, Cf-246, Tb-160, химический выход - 82%; в/ Cf - фракция, выделенная из 2% образца "сульфидов", отметки Am-241, Eu-155, химический выход - 76%; г/ образец "серы" без химической переработки /0,2%/; д/ образец "гидроокись титана, pH = 8,5" /образец У, рис.5/.

"меченного" мишенного материала составляли α -частицы с энергией $E_\alpha = 5,8$ МэВ. С той же целью /увеличения эффективности контроля/ на всех этапах химической переработки из части каждого образца проводилось химическое выделение фракции трансурановых элементов. В качестве метчиков для определения химического выхода актинидов применялись изотопы Am-241, Cf-246 / $T_{1/2} = 36$ часов/, Tb-160 и Eu-155. Альфа-спектры тонкослойных источников измерялись с помощью кремниевых поверхностно-барьерных детекторов с разрешением ≈ 40 кэВ. В α -спектрах трансурановых фракций всех образцов, содержащих неизвестный спонтанно делящийся нуклид, не было обнаружено за длительное время измерения ни одного импульса в области $E_\alpha = 5,8$ МэВ /рис.1/. Для объяснения эффекта спонтанного деления изучаемых образцов техногенными трансурановыми изотопами в области $E_\alpha = 5,8$ МэВ должно было наблюдаться за время измерения 100-200 отсчетов.

Таким образом, уровень фона, обусловленный спонтанным делением мишенного материала с отношением α /сп.д. = $2 \cdot 10^5$ для всех образцов, представленных в этой работе, составляет не более 1 деления в 20 сут., то есть в 50-100 раз ниже эффектов, наблюдаемых нами в изучаемых образцах. Для смеси техногенных трансурановых изотопов, которые могли попасть в челекенские рассолы с атмосферными осадками, этот предел на три порядка ниже / α /сп.д. $\approx 10^8$ /.

Надо особо отметить сложность контроля за малыми примесями чистого изотопа Cf-252, для которого отношение α /сп.д. ≈ 30 , то есть ниже предела обнаружения:

Для объяснения наблюдаемых эффектов спонтанного деления достаточна примесь $10^3 - 10^4$ атомов Cf-252. Следует отметить, что в нашей лаборатории никогда не применялись открытые препараты Cf-252, кроме того, подобному объяснению противоречит вся совокупность данных по химическому поведению неизвестного нуклида, что показано в настоящей статье /см. таблицу/.

Исходным материалом для химического концентрирования неизвестного спонтанно делящегося нуклида являлась анионообменная смола, насыщенная челекенским рассолом /3,4/. Для опытов было взято 170 кг этой смолы, которая последовательно промывалась набором элюентов: H_2O , 0,1 моль/л HCl и 2-4 моль/л растворами HCl, HNO_3 , CH_3COOH , NaOH /4/. Условия элюирования элементов с анионообменной смолы предварительно отработывались с помощью радиоактивных индикаторов. В результате со смолы было смыто $\geq 90\%$ каждого из всех сорбированных элементов. Общий объем элюентов был равен 2500 л. Из этого раствора было проведено осаждение в восстановительных условиях / $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. $E_H = -0,3-0,4$ В/ при pH=8-9 гидроокисей, состав которых определялся в основном Ca, Sr, Mg, SiO_2 , Zn и Fe^{4+} ; их сухой вес составлял ≈ 6 кг. В результате измерения активности спонтанного деления этих гидроокисей на нейтронном детекторе было зарегистрировано

Таблица

	химическая операция („фаза“)	условия опыта	низкий солевой фон - NaCl < 1 моль/л	высокий солевой фон - NaCl $\approx 4,5$ моль/л
осаждение с сульфидами	1 Cu(As,Pb)S	pH=1-3 N_2H_4 HCl	⊕	$\approx 10\%$
	2 S^0	HNO_3 4 моль/л	⊕	
	3 Sb_2S_3	pH=0,5 HCl	-	
	4 CuS	pH=6,5 NaCl	-	
	5 FeS	pH=6,5 NaCl	-	
	6 Ag_2S	pH=2 HNO_3	-	
осаждение с гидроокисями	7 $Fe(OH)_3$	pH=8 N_2H_4 HCl	⊕	-
	8 $Fe(OH)_3$	pH=3 NaCl	-	-
	9 TiO_2	pH=8	⊕	-
	10 MnO_2	pH=2-3	⊕	-
	11 MnO_2	HNO_3 2-6 моль/л	-	-
	12 SiO_2	pH=0,5-6	-	-
осаждение с галогенидами и фторидами	13 $Ca_3(PO_4)_2$	pH=7 N_2H_4 HCl	⊕	-
	14 Ca(Sr,Ba)Cl ₂	HCl 4 моль/л	-	-
	15 AgCl	pH=1 HCl	-	-
	16 AgBr	pH=1 NaCl	-	-
	17 $Cs_2[CoCl_6]$	pH=0,5 HCl	-	-
экстракция	18 $CHCl_3$	HCl 4 моль/л	-	-
	19 T.O.A.	pH=2 F_2 / U_3O_8	-	-
	20 ДДТФК	pH=1 HCl	⊕	⊕
ионный обмен цементация	21 нефть	pH=6 NaCl	-	-
	22 анионит, $-C_5H_4N R-NR_3$	NaCl pH=6	-	⊕
	23 Al металл	HCl, NaCl pH=0-6	⊕	$\approx 5-10\%$
	24 Te металл	HCl NaCl pH=1	⊕	⊕

⊕ - новый нуклид концентрируется ($\geq 30\%$) в указанной фазе ($V_{H_2O}/V_{фазы} \geq 100-500$)

72 события деления за 13 суток /то есть А гидроокисей = $11,1 \pm 1,3$ делений /сутки/, что соответствовало ~ 50 -процентному извлечению спонтанно делящегося нуклида из исходной смолы. Уран, содержащийся в гидроокисях, мог дать за это время не более 1-2 событий спонтанного деления. Содержание урана во всех последующих образцах, содержащих спонтанно делящийся нуклид, на много порядков ниже концентрации, необходимой для объяснения эффекта спонтанного деления.

Исходный образец	Конечный образец	№	Вес	Активность сп.д./сутки	N	t	Метод
HCl H ₂ O(1:1)	гидроокиси	I	6кг	11,1±1,3	72	13	нд
	хлориды	II	2кг	2,0±0,7	7	7	нд
NaOH	раствор HCl	III	0,2кг	0	0	10	нд
	SiO ₂						
H ₂ S, Cu, 80°C, N ₂ H ₄ , HCl	раствор pH=1	IV	50г	3,8±0,6	45	24	нд
	Me _n S _y						
H ₂ S, Cu, 80°C	раствор pH=3	V	50г	3,8±0,6	45	24	нд
	Me _n S _y						
H ₂ S, Sb, 80°C	раствор pH=0,5	VI	2г	0			нд
	Sb ₂ S ₃						
ДЭЗГТФК, 60°C	раствор pH=1	VII	70г	2,0±0,3	40	40	нд
	экстракт						
	реэкт-ракт гидроокиси pH=8	VIII	2г	2,2±0,7	11	10	нд

Рис. 2. Схема химической переработки образца "гидроокисей". Активность /A/ определялась как $A = f N / t$, где f - эффективность счета; N - число зарегистрированных событий; t - время измерения в сутках.

Следует отметить, что осаждение гидроокисей в окислительных условиях /0,5 моль/л KBrO₃ /, которое было проведено на части раствора, приводит к значительно меньшей степени концентрирования спонтанно делящегося нуклида с гидроокисями / A_{окисл.} = 1,8±0,8 дел./сутки/ вместо A_{восстан.} 7,4±1,4 дел./сутки/. Схема дальнейшей химической переработки гидроокисей представлена на рис. 2.

Гидроокиси растворялись в 15 л HCl /11 моль/л/, затем в раствор добавлялось 30 л дистиллированной воды, при этом выпал осадок хлоридов /2 кг сухого веса/. Для того чтобы не увеличивать солевой фон и объем раствора осадок хлоридов не отмывался

от маточного раствора. В хлориды перешло около 17% активности спонтанного деления /7 событий за 7 суток, то есть A = 2,0±0,7 сп.д./сутки/; оставшийся раствор имел концентрацию по ионам Cl около 1 моль/л. При подщелачивании раствора при pH = 0,5 выпадает осадок кремниевой кислоты, спонтанно делящийся нуклид этим осадком не захватывался /0 событий за 5 суток/.

Сульфиды. Далее в раствор добавлялся хлорид меди из расчета 0,1 г/л, кислотность раствора доводилась до pH=1 и сероводородом проводилось осаждение сульфидов. Также осаждались сульфиды при pH = 2,65. Осаждение сульфидов при более высоких значениях pH было затруднено, так как при этом происходило осаждение гидроокисей и кремниевой кислоты. В осадке сульфидов /50 г/ было обнаружено ≈ 50% /от исходного/ активности спонтанного деления /45 событий за 24 суток на НД, A = 3,8±0,6 сп.д./сутки/.

Из оставшегося раствора при pH = -0,5 проводилось осаждение сульфида сурьмы Sb₂S₃ /рис.2/. Было получено 2 г Sb₂S₃, спонтанно делящийся нуклид в этих условиях осадком не захватывался.

Из половины оставшегося после осаждения сульфидов раствора при pH=1 проводилась экстракция методом гомогенного распределения с помощью диэтилдитиофосфорной кислоты /ДЭДФК/ /12/. В экстракте была обнаружена активность спонтанного деления 1 событие в сутки /40 событий/40 суток, A = 2,0±0,3 сп.д./сутки/, то есть практически вся активность, не захваченная осадком сульфидов, перешла в экстрагент.

Реэкстракция из ДЭДФК проводилась концентрированной HCl, из которой далее были высажены гидроокиси железа при pH=8. Вся активность спонтанного деления была найдена в гидроокиси железа /11 событий за 10 суток/, A = 2,2±0,7 сп.д./сутки/.

Сульфиды /50 г/ растворялись в смеси HNO₃ + HCl /10:1/, при том основная часть спонтанно делящейся активности была обнаружена во фракции элементарной серы /образец II, рис.3/ /20 событий за 10 суток на НД, то есть A = 4,0±0,9 сп.д./сутки/. Измерение активности спонтанного деления образца серы на твердотельном детекторе /ТД/ дало величину A = 5,0±0,8 сп.д./сутки/ /42 трека за 10 суток/.

Оставшаяся в растворе часть активности /A = 0,6±0,4 сп.д./сутки/ была использована для определения некоторых химических свойств этого нуклида. Для этого раствор / pH=2/ пропускался через колонку из свежеприготовленного сульфида серебра (Ag₂S). Отдельными опытами было установлено, что в этих условиях на колонке с Ag₂S сорбируются элементы Au, Pt, In, At, Pb, Bi, Hg, Tl. Сорбция происходит количественно только в том случае, если исключены условия для коллоидообразования, в случае же платины растворы должны быть свежеприготовленными. Например, Bi при pH = 1 сорбируется на 100%, а при pH > 2 проходит через колонку. Надо отметить, что сорбция спонтанно делящегося нуклида проводилась в присутствии большого количества меди. Спонтанно делящийся нуклид на сульфиде серебра обнаружен не был /0 событий/60 суток/.

	Исходный образец	Конечный образец	№	вес	Активность сп.д./сутки	N	t	метод
<p> $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (10:1) → сульфиды Me_xS_y NaOH → раствор $\text{Сн} \cdot 6 \text{ моль}$ сорбция на Ag_2S → раствор pH=2 NaOH pH=1 → раствор pH=1 $0,5 \text{ м HNO}_3$ 6 м HNO_3 2 м HCl → MnO_2 </p>			I	50г	$3,8 \pm 0,6$	45	24	нд
		S°	II	20г	$4,5 \pm 0,8$	20	10	нд
			III	0,2л	$0,6 \pm 0,4$	42	10	тд
		SiO_2	IV	20г	0	3	9	нд
		Ag_2S	V	0,5г	0	0	5	нд
			VI	0,4л	0	0	60	пс
		MnO_2	VII	11г	$0,5 \pm 0,2$	5	17	пс
		La-Lu U-Cf	VIII	2,2г	0	0	10	пс
		Pb, Tl, Hg и т.п.	IX	2,5г	$0,6 \pm 0,3$	3	10	ик
		Hg+Y	X	0,06г	0	4	10	пс
		раствор после MnO_2	XI	0,4л	0	0	10	нд

Рис.3. Схема химической переработки образца "сульфидов" /образец IV+V на рис.2/.

	Исходный образец	Конечный образец	№	вес	активность сп.д./сутки	N	t	метод
<p> NaOH до pH=15 → десорбент с MnO_2 экстракция в TOA(3х) → раствор pH=1, $\text{Сн} \cdot 1 \text{ моль}$ TOA раствор после экстракции </p>			I	2,5г	$0,6 \pm 0,3$	3	10	ик
			II	0,02г		4	10	пс
		TOA	III	0,02л	0	0	10	нд
		раствор после экстракции	IV	0,02л	$0,7 \pm 0,4$	3	9	нд

Рис.4. Схема химической переработки образца "десорбент" с MnO_2 /образец IX на рис.3/.

Далее при pH=1 из раствора проводилось осаждение двуокиси марганца - MnO_2 /см. рис.3 и рис.4/, которая количественно сорбировала спонтанно делящийся нуклид /5 сп.д./17 суток, $A = 0,6 \pm 0,3$ сп.д./сутки/. Двуокись марганца последовательно промывалась растворами кислот различной концентрации. Элементы редкоземельной и трансурановой групп, а также уран были смыты с MnO_2 раствором 0,5 моль/л HNO_3 . Спонтанное деление в этой фракции не было обнаружено /0 событий/10 суток/.

Из двуокиси марганца был выделен также концентрат, содержащий из металлов только Hg /4 мг/, Y и следы Mn и Fe. В этом осадке спонтанно делящаяся активность отсутствовала /0 событий за 10 суток/.

Тяжелые металлы вымывались с двуокиси марганца 6 моль/л HNO_3 и 2 моль/л HCl , спонтанно делящаяся активность /3 события/10 суток, $A = 0,6 \pm 0,3$ сп.д./сутки/ была обнаружена в этой фракции. Этот раствор подщелачивался до pH=1 /см. рис.4/, концентрация ионов хлора доводилась NaCl до 4 моль/л /концентрация Cl^- ионов в челекенских рассолах равна 4 моль/л/ и затем проводилась 3-кратная экстракция тяжелых металлов в триоктиламин /TOA/. При этом в TOA переходят полностью или частично элементы Pb, Tl, Bi, Sn, Os, Po(4+), Ag.

Спонтанно делящаяся активность в TOA не экстрагировалась и вела себя как элементы 2-й, 3-й, 4-й и 5 групп /Hf, Zr, Nb, Mn, Ca, легкие P33/.

Сера. Основная часть спонтанно делящейся активности при растворении сульфидов была обнаружена в образце элементарной серы / $A = 4,0 \pm 0,9$ сп.д./сутки - нд, $A = 5,0 \pm 0,8$ сп.д./сутки - тд; A среднее $= 4,5 \pm 0,9$ сп.д./сутки/. Мы не можем с полной уверенностью утверждать, что спонтанно делящаяся активность сорбировалась именно серой в момент ее образования, так как в серу перешли также такие элементы, как Ti, Zr, As, окислы которых являются хорошими сорбентами.

Условия растворения / $\text{HNO}_3 + \text{HCl} = 10:1$ / способствовали переходу этих элементов в гидратированные окислы, что привело к их выделению с серой. Но нужно отметить, что при высокой кислотности их сорбционная активность сильно подавлена. В то же время каогулирующая сера /особенно образовавшаяся в присутствии Cl_2 / является прекрасным сорбентом даже в концентрированных кислотах для таких элементов, как астат и полоний / 16 / и в меньшей степени для платиновых элементов / 14 /. Интересно заметить, что количество Ti, Zr, As и уровень спонтанно делящейся активности в образце серы соответствует их содержанию в 1-2 м³ челекенских рассолов.

Для дальнейшего концентрирования активности была взята половина образца серы /10 г, $A = 2,2 \pm 0,4$ сп.д./сутки/ /рис.5/. Сера растворяли в хлороформе /300 мл/ в присутствии 4 моль/л соляной кислоты /100 мл/.

Исходный образец	Конечный образец	№	вес	Активность сп. д./сутки	N	t	метод
	I	10г	$2,2 \pm 0,4$				нд
	раствор S° в CHCl ₃	II	10г	0	0	30	пс
	раствор в 6 моль NaOH до pH=1	III	0,4л				
	SiO ₂	IV	1,5г	0	0	10	пс
	раствор pH=1	V	0,14г	$1,6 \pm 0,4$	13	10	тд
	раствор pH=8,5	VI	0,4л				

Рис.5. Схема химической переработки образца "сера"
/образец П на рис.3/.

Все микроэлементы, кроме селена, перешли в соляную кислоту. Очищенная сера не содержала спонтанно делящейся активности /0 событий за 30 суток/. Из раствора соляной кислоты были высажены при pH=6 гидроокиси Pb , Zr и As . Спонтанно делящаяся активность была обнаружена в этой фракции, вес которой составил 130 мг /13 треков/10 суток, $A=1,6 \pm 0,4$ сп.д./сутки, измерение проводилось на ТД/.

Таким образом, в результате описанных химических операций было проведено обогащение спонтанно делящейся активности в $5 \cdot 10^4$ раз относительно исходной гидроокиси с химическим выходом около 40%.

Комплексообразование с аммиаком

Осаждением гидроокисей и экстракцией при различных pH можно получить концентраты спонтанно делящегося нуклида весом в десятки и сотни граммов. Состав этих концентратов в основном определяется цинком, медью и марганцем. Методы ионного обмена, экстракции /кроме ДДФК/, соосаждение и т.п. не позволяют производить эффективного отделения спонтанно делящейся активности от этих элементов. В то же время для переходных d-элементов (Cu, Zn) и некоторых платиноидов характерно образование прочных аммиакатов, что отличает их от тяжелых металлов. Поэтому мы поставили опыты по соосаждению спонтанно делящейся активности с гидроокисью железа и марганца /+2/ в аммиачной среде.

Осаждение гидроокисей проводилось при pH=11, при этом весь цинк и медь переходили в раствор. Спонтанно делящийся нуклид концентрировался из аммиачной среды на гидроокисях железа и марганца /+2/.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из описанных выше опытов нельзя сделать однозначного вывода о химической природе неизвестного спонтанно делящегося нуклида, так как применявшиеся методы являлись в основном методами неселективного химического обогащения. Однако некоторые достаточно полезные на данном этапе исследования выводы можно сделать, если рассмотреть поведение спонтанно делящегося нуклида в различных химических системах. С этой целью данные по свойствам нового нуклида сведены в таблице, где сравнивается его химическое поведение в растворах, существенно отличающихся по солевому составу.

Из опытов, указанных в этой таблице, следуют выводы:

Во-первых, несомненным свойством нового нуклида является халькофильность, что и следует ожидать для элементов с $Z=108-117$. Это свойство проявляется как при соосаждении с сульфидами меди, свинца, мышьяка и ртути из слабокислой среды /pH=1-3/, так и при экстракции сульфидными экстрагентами при pH=1-3. При сорбции на сульфидах с высоким значением $pIP (-\lg IP_{MeS})$ в хроматографическом режиме /колонка с Ag_2S / в присутствии повышенных концентраций ионов - конкурентов /то есть ионов, образующих сульфиды с высоким значением $pIP - \text{Cu, As, Hg}$ и др./ сорбция неизвестного нуклида подавляется.

Необходимо особо остановиться на поведении нового нуклида при его соосаждении с коагулирующей серой и сульфидом сурьмы из кислых сред. Соосаждение с коагулирующей серой из кислых сред является характерным свойством как полония, которое впервые было описано в работе М.Кюри /15/, так и астата /17/. В опытах по соосаждению полония и астата с серой в условиях, соответствующих нашим экспериментам, мы также обнаружили количественный захват этих элементов осадком серы. В меньшей степени это свойство характерно для платиновых металлов /14/. В то же время отсутствие соосаждения нового нуклида с Sb_2S_3 из сильно кислых сред свойственно в основном полонию /18/. На степень соосаждения нового нуклида с сульфидами оказывает существенное влияние концентрация в растворе галогенидных ионов. Конкуренция между устойчивостью соединений металлов с серой и их комплексообразованием с ионами хлора проявляется уже в случае таких тяжелых металлов, как Pb и At. Например, растворимость PbS в чистой воде составляет $1,2 \cdot 10^{-14}$ г/л, а в 4,5 моль/л NaCl - 0,8 г/л /19,20/. Наши опыты по соосаждению астата с CuS при pH=2 показывают, что при концентрации $\text{NaCl} \leq 0,5$ моль/л астат соосаждается на 100%, а при концентрации $\text{NaCl} = 4,5$ моль/л степень соосаждения астата составляет $\leq 20\%$.

Известно, что с ростом Z устойчивость галогенидных комплексов по группам возрастает /и особенно в случае СТЭ^{19/} /, при этом устойчивость комплексов увеличивается в ряду $F < Cl < Br < I$. С этой точки зрения осаждение сульфидов из природных рассолов при высоких концентрациях галогенидных ионов затруднено, что и наблюдается в случае самопроизвольного выпадения пирита из челекенских рассолов^{4/} /см. таблицу/. В условиях низкого солевого фона, то есть в опытах, описанных в настоящей работе, соосаждение нового нуклида с сульфидом меди /свинца, мышьяка и ртути/ происходит количественно /~50%/.

Так как устойчивость комплексов с F^- -ионами по группам практически не изменяется^{9/}, то наилучшие условия для соосаждения СТЭ с сульфидом будут достигаться, очевидно, во фторидных средах.

Ставя вопрос о концентрировании нового нуклида с сульфидом, необходимо отметить важность правильного выбора коллектора, что может иметь первостепенное значение для решения рассматриваемой задачи. Это следует из работ по механизмам соосаждения сульфидов^{11/} /образования сульфидов/, которые условно делятся на две группы: образование труднорастворимых химических соединений типа сульфосолей / $TiReS_4$, $TiMoS_2$, $AgInS_2$ и т.д. / из "кислых" и "основных" сульфидов, а также образование систем твердых растворов /например, соосаждение In с ReS_7 /. Это существенно и для поиска СТЭ в природных сульфидных минералах.

Вторым важным свойством для концентрирования и поиска нового нуклида является отсутствие его соосаждения с осадками труднорастворимых хлоридов и бромидов^{7/} из кислот и нейтральных сред /см. таблицу/, что объясняется высокой устойчивостью галогенидных комплексов СТЭ^{6/}. Практическим следствием этого является возможность очистки нового нуклида от ионов, образующих труднорастворимые хлориды, бромиды и йодиды / Pb , Hg , Ag , Tl и др. / в широком интервале кислотности /вплоть до 4 моль/л HCl /. Это также означает, что природные хлоридные рассолы должны интенсивно вымывать новый нуклид из вмещающих пород, в том числе и из сульфидных минералов. Естественно, что при образовании природных залежей хлоридных солей новый элемент в процессе перекристаллизации в условиях, близких к равновесным, должен вытесняться на периферию этих образований в остаточный маточный раствор.

Так как новый нуклид не соосаждается с $AgCl$ и $AgBr$, то это позволяет сделать вывод, что валентное состояние +1 не является определяющим для нового нуклида.

Надо особо отметить факт соосаждения нового нуклида с фосфатами 2-валентных металлов, что делает перспективным его поиск в природных апатитах, имевших контакт с глубинными геотермальными рассолами.

Отсутствие сорбции неизвестного нуклида в присутствии 2 группы из хлоридных сред / $C_{Cl^-} = 1-2$ моль/л / на гидроокиси железа /+3/, а также на гидратированных окисях MnO_2 , TiO_2 и SiO_2

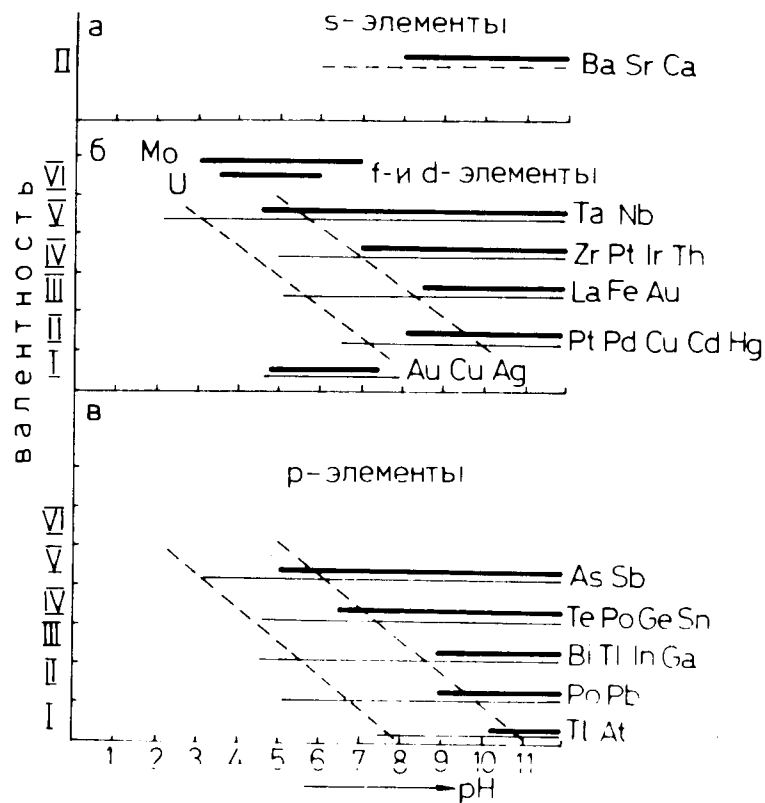


Рис.6. Область pH количественного осаждения гидроокисей S-элементов (Ca, Sr, Mg) /а/: жирная линия - $\geq 90\%$ осаждения; штриховая - $\geq 10\%$ осаждения; б, в/ зависимость области pH соосаждения / $\geq 90\%$ / с осадком $Fe(OH)_3$ микроколичеств d-, f- и p-элементов от их валентного состояния: жирная линия - из челекенских рассолов, тонкая линия - из растворов с низким солевым фоном / $\mu \leq 0,5$ моль/л/. Для Au /1+/ , Cu /1+/ , Ag /1+/ , Tl /1+/ , At /1+/ отмечена область максимального соосаждения /20-30%/.

в широком интервале кислотностей приводит к выводу о том, что неизвестный нуклид не обладает повышенной склонностью к гидролизу и, как следствие, не является многозарядным ионом. Это означает, что его устойчивая валентность $< +3$ и, вероятнее всего, равна +2 или +3, что наглядно показано на рис.6.

Следует отметить, что концентрирование нового нуклида на указанных гидроокисях происходит количественно при достаточно невысоком содержании хлорид-ионов и ионов-конкурентов, к которым

в первую очередь относятся макроколичества ионов щелочноземельных элементов. Все перечисленные гидроокиси /особенно MnO_2 , TiO_2 и SiO_2 / являются селективными относительно многозарядных ионов /+4 и +5/, а в случае TiO_2 и относительно ионов UO_2^{2+} . В то же время ионы Sr, Mg, Ca и т.п. имеют значительные коэффициенты распределения /до десятков единиц Kd / на MnO_2 и TiO_2 даже в слабокислых средах, что с учетом их высокой концентрации в челекенских рассолах делает в соответствии с законом действия масс маловероятной сорбцию на гидроокисях низкозарядных ионов СТЭ / $\leq +3$ / при их концентрации в рассолах $\sim 10^{-16}$ моль/л. Опыты по соосаждению из рассолов показывают, что не удается выделить новый нуклид, не осадив в виде гидроокисей $\geq 30\%$ присутствующих в растворе щелочноземельных элементов /рис.6/. В случае челекенских рассолов это соответствует 100-150 кг гидроокисей щелочноземельных элементов из 1 м³ рассола. При этом добавление нескольких килограммов гидроокиси железа /+3/ - как "основного" коллектора - теряет смысл. В связи с этим представляется вероятным, что степень извлечения нового нуклида из рассолов на гидроокиси железа /+3/ в реальной области pH /7,5-8,0/, то есть там, где осаждение элементов II группы мало, можно повысить в результате увеличения количества осаждаемой гидроокиси железа /+3/.

Очевидно, что трудности выделения нового нуклида из челекенских рассолов в небольших по весу образцах гидроокисей связаны с поиском той узкой области кислотности раствора, где получению небольших образцов не мешают, с одной стороны, макроколичества щелочноземельных элементов, а с другой - увеличение концентрации H^+ -ионов. Такая задача особенно затруднена при переработке десятков и сотен кубических метров рассолов при постоянно меняющихся условиях /температура, ионная сила, присутствие нефти и т.п./. Поэтому мы считаем, что концентрирование нового нуклида на гидроокисях Fe, Ti, Mn перспективно при переработке малых образцов. В случае переработки природных рассолов эти методики требуют серьезного предварительного изучения и тонкого проведения опытов.

Для концентрирования нового нуклида из природных рассолов более перспективными, на наш взгляд, являются методы экстракции и ионного обмена /12,21/.

В настоящей работе изучалась экстракция неизвестного нуклида в серусодержащий экстрагент - диэтилдитиофосфорную кислоту /ДДТФК/, а также в триоктиламин /ТОА/. Как указывалось в экспериментальной части, извлечение нового нуклида в ДДТФК происходит количественно при pH = 1 даже из рассолов /см. таблицу/, что подтверждает халькофильность неизвестного нуклида. Экстракция неизвестного нуклида в ТОА проводилась в условиях, близких к условиям природных рассолов. Неизвестный нуклид в этих условиях в ТОА не извлекался, что не противоречит общему правилу о понижении извлечения тяжелых металлов анионообменниками с увеличе-

нием концентрации хлор-ионов /21/. Особенно характерным это будет для таких элементов, как эка-полоний /Z = 116/ и эка-астат /Z = 117/, которые, в отличие от своих легких аналогов, должны обладать более ярко выраженными металлическими свойствами.

Вообще из данных таблицы следует, что эффективного концентрирования нового нуклида из природных рассолов различными методами /в том числе и ионообменными /21// можно достичь 4-5-кратным разбавлением рассолов для снижения солевого фона.

Успешное извлечение нового нуклида из рассолов методом ионного обмена может быть проведено с применением селективных анионообменных смол, что было показано в работе /4/, где неизвестный нуклид извлекали из челекенских рассолов с Kd=50. Для повышения степени извлечения нового нуклида из рассолов ионообменными смолами /до $Kd > 10^3$ / необходимо предварительно изучить состояние в рассолах тяжелых металлов (Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At) как аналогов СТЭ с Z = 110-117. Это позволит сделать правильный выбор типа смолы и условий высокоэффективного концентрирования нового нуклида на ионообменных смолах из природных рассолов.

ВЫВОДЫ

1. Новый неизвестный нуклид имеет халькофильную природу и соосаждается с сульфидами Cu, Pb, As и Hg из кислых сред /pH = 1-3/, а также извлекается тиофосфорными экстрагентами при pH = 1. При растворении сульфидов в окислительной среде он остается в нерастворимом осадке - элементарной сере.

2. В сульфидных системах поведение нового нуклида во многом подобно поведению полония и астатина /и, вероятно, висмута/.

3. Из малосолевых растворов соосаждение с гидроокисями Fe, Ti, Mn происходит количественно при pH ≥ 8 ; соосаждение с гидроокисями Ti /4+ / и Mn /4+ / начинается при pH > 2.

Степень соосаждения нового нуклида с гидроокисью железа в растворах с низким солевым фоном / ≤ 1 моль/л / увеличивается в восстановительных условиях в 2-3 раза по сравнению с окислительными условиями.

4. В присутствии высоких концентраций ионов хлора и металлов I и II групп /натрия, магния, стронция, кальция и т.п./ степень соосаждения нового нуклида с сульфидами металлов резко уменьшается.

5. Новый нуклид не образует растворимых аммиакатов в щелочных растворах.

6. Наиболее вероятное устойчивое валентное состояние нового нуклида - от +1 до +3.

7. Вся совокупность данных по химическому поведению нового нуклида, а также анализ на загрязнение техногенными спонтанно делящимися изотопами, позволяют утверждать, что новый природный спонтанно делящийся нуклид не относится к известным техногенным изотопам.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность академику Г.Н.Флерову за многочисленные полезные советы и обсуждения и постоянную поддержку этой работы; чл.-кор. ЧСАН И.И.Зваре, постоянные дискуссии с которым и помощь в работе способствовали успешному проведению исследований; М.П.Иванову, Н.К.Скобелеву, С.П.Третьяковой и С.А.Плешуковой за большую помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флеров Г.Н. и др. ЯФ, 1977, 26, с. 449.
2. Звара И. и др. ЯФ, 1977, 26, с. 455.
3. Чубурков Ю.Т. и др. Радиохимия, 1974, 16, с. 827.
4. Flerov G.N. et al. Z.Phys., 1979, A292, p. 43.
5. Frick V. Structura and Bonding, 1975, 21, p. 89.
6. Сиборг Г.Т. В сб.: 100 лет периодического закона химических элементов. "Наука", М., 1969, с. 136-137.
7. Келлер О.Л. В сб.: Прогнозирование в учении о периодичности. "Наука", М., 1976, с. 202-223.
8. Манн Д.В. В сб.: Прогнозирование в учении о периодичности. "Наука", М., 1976, с. 161-201.
9. Kratz J.V., Liljenzin J.O., Seaborg G.T. Inorg.Nucl.Chem. Lett., 1979, 10, p. 951.
10. Pearson R.G. J.Am.Chem.Soc., 1963, 85, p. 3533.
11. Руднев Н.А., Малюфеева Г.И. ЖНХ, 1961, 8, с. 1885.
12. Bruechle W. et al. In: Proc. 4th Intern. Transplutonium Element Symposium. Baden-Baden, Germany, September 1976, Amsterdam, 1976, p. 29-36.
13. Ванифатова Н.П., Серякова М.А., Золотов Ю.А. Экстракция металлов нейтральными серусодержащими соединениями. "Наука", М., 1980.
14. Гинзбург С.И. и др. Аналитическая химия платиновых элементов. "Наука", М., 1972.
15. Curie M. Rev.Sci., Paris (4), 1900, 14, p. 65.
16. Старик И.Е. Основы радиохимии. "Наука", Л., 1969, с. 84.
17. Лаврухина А.К., Поздняков А.А. Аналитическая химия технеция, прометия, астатина и франция. "Наука", М., 1966, с. 228.
18. Nevesy G., Guenther A. Z. Anorg.Chem., 1930, 194, p. 162.
19. Справочник химика/под ред. Никольского Б.П./ "Химия", М.-Л., 1965.
20. Дворов В.И. Термические воды Челекена и геохимические особенности их формирования. "Наука", М., 1975, с. 158.
21. Самуэлсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. "Химия", М.-Л., 1966, с. 294.

Рукопись поступила в издательский отдел

7 июля 1982 г.

Короткин Ю.С. и др.

P12-82-529

Химическое концентрирование нового природного спонтанно делящегося нуклида из растворов с низким солевым фоном

Излагаются результаты опытов по дальнейшему концентрированию нового природного спонтанно делящегося нуклида, концентраты которого получены из челекенских геотермальных рассолов. Сделаны выводы о химической природе нового спонтанно делящегося нуклида, который является халькофильным элементом, соосаждается с сульфидами меди, свинца, мышьяка и ртути из слабых кислотных растворов. В сульфидных системах поведение нового нуклида во многом подобно поведению полония, астата и, вероятно, висмута. Наиболее вероятное устойчивое валентное состояние нового нуклида - от +1 до +3. Вся совокупность данных по химическому поведению нового нуклида, а также анализ на загрязнение техногенными спонтанно делящимися изотопами позволяют утверждать, что новый природный спонтанно делящийся нуклид не относится к известным техногенным изотопам.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1982

Korotkin Yu.S. The Chemical Concentration of a New P12-82-529 Natural Spontaneously Fissionable Nuclide from Solvents Having a Low Salt Background

The results of experiments on further concentration of a new natural spontaneously fissionable nuclide, the concentrates of which from the Cheleken geothermal brines have been obtained, are presented. The conclusions are drawn about the chemical nature of a new spontaneously fissionable nuclide. It is a chalcophilic element which precipitates together with sulphides of copper, lead, arsenic and mercury from weakly acid solvents. The behaviour of the new nuclide in sulphide systems in many respects is similar to the behaviour of polonium, astatine and probably of bismuth. The most probable stable valence condition of the new nuclide varies from +1 upto +3. The data available on the chemical behaviour of the new nuclide as well the analysis over contamination by spontaneously fissionable isotopes permit to state that the new natural spontaneously fissionable nuclide does not relate to the known isotopes.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1982

Перевод О.С.Виноградовой.