

**СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

Φ 716

P12-88-279

**Г.Н.Флеров, С.Н.Дмитриев, В.А.Азаров,
С.В.Шишкин, В.Я.Лебедев, А.В.Краснов,
Т.В.Шишкина, В.К.Покровский, Е.А.Сокол**

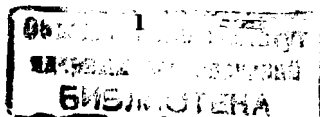
**ОПЫТЫ ПО ВЫДЕЛЕНИЮ
СПОНТАННО ДЕЛЯЩЕГОСЯ НУКЛИДА
ИЗ ТЕРМАЛЬНЫХ РАССОЛОВ П/О ЧЕЛЕКЕН**

1988

Теоретические аспекты поиска сверхтяжелых элементов (СТЭ) в природе, критический анализ полученных результатов и возможные пути развития этих исследований рассмотрены Г.Н.Флеровым в обзорах /1-3/. Отмечалось, что для ядер, находящихся в центре гипотетического острова стабильности, высота барьера деления оценивается значением более 10 МэВ, т.е. (оно) заведомо больше барьера деления урана (6 МэВ). Время жизни таких ядер может быть весьма продолжительным. Расчеты дают периоды полураспада СТЭ от нескольких часов до значений, соизмеримых с возрастом Солнечной системы. Неопределенность этих оценок может быть устранена лишь в результате экспериментального обнаружения сверхтяжелых атомных ядер. Поэтому работы по поиску СТЭ в природе и сегодня представляют собой исключительно важную актуальную задачу.

Наибольшая чувствительность при поиске СТЭ в образцах различного происхождения была достигнута регистрацией событий множественной эмиссии нейтронов с помощью детекторов с ^3He -счетчиками и осколков спонтанного деления на больших пропорциональных счетчиках (ПС) /2/. Выбор данных методов регистрации достаточно обоснован, так как принадлежащие острову стабильности атомные ядра хотя и могут испытывать любой из видов радиоактивного распада, однако в конечном счете их превращение должно приводить к спонтанно делящимся дочерним ядрам.

В решении вопроса о выборе наиболее перспективных объектов поиска можно выделить два основных подхода: первый - изучение земных образцов, которые в результате различных геохимических процессов могут быть обогащены искомым нуклидом, второй - исследование объектов, элементный состав которых в наименьшей степени подвергся изменению в процессе эволюции Солнечной



системы, то есть наиболее близок к предполагаемому составу Земли. Первоначально большинство исследователей пошло по первому, казалось бы, наиболее перспективному пути. Однако неопределенность в прогнозировании химических свойств новых нуклидов и в определении порядкового номера наиболее долгоживущего из них не позволила достаточно четко ограничить круг перспективных объектов. В результате несмотря на то, что многими авторами было изучено более 400 различных природных образцов (руды, минералы, породы), определенных указаний на существование СТЭ в земной коре получено не было. Следует, однако, отметить, что чувствительность этих поисков лимитировалась возможностями применявшихся методов регистрации и в лучшем случае достигала 10^{-13} г/г /4/.

Среди объектов второй группы наиболее изучены образцы примитивных каменных метеоритов Алленде и Ефремовка (C_3), в которых Г.Н.Флеровым и др. /5/ была обнаружена активность спонтанного деления нового природного нуклида, относящегося, возможно, к области СТЭ. Однако низкое содержание нуклида (величина активности спонтанного деления определена равной 0,02 распада/сутки.кг) в сочетании с недоступностью больших количеств метеоритов данного класса вызывает практически непреодолимые трудности для его извлечения и идентификации.

Более перспективным представляется изучение образцов мантийного происхождения или имевших связь с мантией, так как известно, что элементный состав ультраосновного вещества мантии в среднем подобен составу каменных метеоритов. Вследствие предполагаемой повышенной летучести СТЭ возможна их миграция в верхние слои земной коры (совместно с продуктами дегазации верхней мантии) по зонам глубинных разломов, смещение с приуроченными к этим разломам термальными водами и вынос с последними на поверхность.

Настоящее сообщение посвящено рассмотрению и критическому анализу результатов работ по поиску СТЭ в термальных рассолах п/о Челекен (Юго-Восточный Каспий). Ряд геофизических и геохимических особенностей региона залегания этих гидротерм (наличие глубинных разломов, повышенная сейсмичность и т.п.), а также высокое содержание в них микроэлементов, обладающих повышенной летучестью, указывали на возможность реализации отмеченных выше условий поступления в эти воды продуктов дегазации верхней мантии и, возможно, СТЭ /6/.

Работы по поиску СТЭ в челекенских рассолах были начаты в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ в начале 70-х годов. По совокупности полученных результатов авторами /7/ был сделан вывод об обнаружении в этих водах нового природного спонтанно делящегося нуклида (СДН), относящегося, возможно, к области СТЭ. Его концентрация в рассоле оценена равной 10^{-16} г/г. Эта величина получена в предположении о периоде полураспада СТЭ по спонтанному делению 10^9 лет и обогащении в процессе выделения из рассола (в работе /7/ использовалась сорбция на анионите) в 100 раз. Последнее принималось равным концентрированию в этом опыте микроэлементов – возможных аналогов СТЭ. Позднее (1978–1979 гг.) в /8,9/ делались попытки выделения нового нуклида в количествах, достаточных для его идентификации (определение Z и N) физическими методами. Использовались различные методы химического концентрирования: сорбция на ионитах, соосаждение с гидроокисями, цементация на алюминии и ряд других. К сожалению, достичь лучших по сравнению с /7/ результатов не удалось. Анализ полученных авторами /8,9/ результатов (подробно см. ниже) показывает, что в ряде опытов и особенно в случае осаждения гидроксидов железа /8/ и гидратированной двуокиси марганца /9/ достигалась высокая степень выделения СДН. Однако исходный объем переработанного в этих опытах рассола составлял 1–3 м³,

что было заведомо недостаточно для получения образцов с абсолютным содержанием СДН, необходимым для его идентификации.

В настоящей работе продолжены исследования по выделению СДН из челекенских рассолов. В основном все описанные ниже эксперименты были выполнены в 1981-86 г. При разработке методик концентрирования СДН мы исходили из прогнозируемых для СТЭ химических свойств и возможных форм состояния их в рассоле.

1. Предполагаемые химические свойства СТЭ и возможные формы состояния их в рассолах

С точки зрения поиска СТЭ наибольший интерес представляет группа нуклидов, имеющих N и Z вблизи магических чисел $Z = 114$ и $N = 184$ (164), для которых предполагается наибольшее время жизни. Анализ литературных данных /10-21/ показывает, что на сегодня сведений о возможных химических свойствах этих элементов либо недостаточно (III, II6, II7), или они носят качественный характер (II2), либо, как в случае II3-II5 элементов, для которых имеется наибольшее количество прогнозов, они противоречивы.

К наиболее согласованно прогнозируемым свойствам, по-видимому, следует отнести повышенную летучесть (в элементарном состоянии или в виде соединений) и халькофильность. Первое из этих свойств СТЭ явилось одним из основных критериев при выборе в качестве объекта их поиска в природе термальных вод в местах глубинных разломов (п/о Челекен, Байкальская рифтовая зона). К сожалению, обнаруженный в этих водах спонтанно делящийся нуклид хотя и был отнесен с большой вероятностью к области СТЭ /1,7/, но до настоящего времени не идентифицирован. Однако анализ используемых для его выделения методик (сорбция на ионите с последующим концентрированием десорбцией кислотами и осаждением с гидроксидами) свидетельствует, что новый нуклид

вряд ли обладает свойствами щелочноземельного элемента или благородного газа, как предполагалось для СТЭ авторами /14,18/. Без учета этих двух "крайних" предположений остальные прогнозы показывают, что совокупные свойства элементов III-II7, по-видимому, не будут существенно отличаться от совокупных свойств их более легких аналогов. Под совокупными мы понимаем свойства элементов всего ряда возможных аналогов. Например, хотя ион $II5^+$ должен быть подобен не VI^+ , а Tl^+ /19/, а $II7^{3+}$ не At^{3+} , а Au^{3+} /13/, их свойства не выходят за пределы известных для ряда $Au-At$. При этом не исключается возможность ослабления одних и усиления других свойств (комплексобразование, гидролиз и т.п.). В реальных объектах поиска отмеченные отличия в свойствах СТЭ и их возможных аналогов, по-видимому, будут в некоторой степени нивелированы за счет известного эффекта подавления индивидуальных свойств безносительного количества нуклида в присутствии макроконцентраций носителя.

Исходя из вышеизложенного нам представлялось правомерным проведение определенных параллелей между возможными формами состояния в рассолах СТЭ и их легких аналогов.

1.1. Формы состояния микроэлементов возможных аналогов СТЭ в челекенских рассолах

Формы состояния микроэлементов в рассолах определяются их валентностью, зарядом и составом образуемых комплексов, возможностью нахождения в коллоидном и псевдоколлоидном состоянии. Состояние элемента определяется также его концентрацией, составом раствора и, в ряде случаев, температурой.

Основной макросостав челекенских рассолов формируется четырьмя компонентами - Na, Ca, Mg, Cl . В общем виде рассолы имеют формулу /22/

$$M(180-200) = \frac{Cl(99-100\%)}{Na(67-74\%) Ca(20-24\%) Mg(6-9\%)},$$

где M - минерализация, г/л.

Рассолы залегают в красноцветной толще на глубине 400–1500 м и вскрываются обсаженными буровыми скважинами, эксплуатируемыми в техногенном режиме* с помощью погружных насосов (рассолы являются исходным сырьем для промышленного получения вода и брома). Температура рассола на устье скважины 70–80°C; pH 5,8–6,0; Eh= 100–200 мВ. Концентрация взвешенных частиц \approx 150 мг/л, органических примесей \approx 10 мг/л. Содержание микроэлементов варьируется в пределах (мг/л): 0,1–1,0 (Cd, Tl, As); 1,0–10,0 (Zn, Cu, Pb); 10,0– $n \cdot 10^2$ (Fe, Sr, I, Br).

Формы нахождения некоторых микроэлементов в челекенских рассолах рассмотрены авторами /22–27/. Для свинца наиболее представительные результаты получены Лебедевым и Никитиной /23/. Ими при изучении сорбции Pb наблюдалось практически полное (> 90%) его поглощение анионитами АВ 17 и Dowex I, катионитом Pb не сорбировался. Коллоидное состояние свинца не обнаружено (диализ на мембранах диаметром пор (d) 0,002–0,004 мкм). На основании этих результатов, а также расчетов количественных соотношений между возможными в этих условиях комплексами (по константам устойчивости) авторами /23/ сделан вывод о нахождении основной части свинца (> 90%) в форме анионных комплексов состава $PbCl_3^-$, $PbCl_4^{2-}$; остальное количество в форме $PbCl_2^0$, $PbSO_4^0$. В цитируемой работе приводятся данные по состоянию Cd, Zn, Cu и Fe. Указывается, что основными формами (> 90%) являются отрицательно заряженные комплексы состава $CdCl_4^{2-}$, $CdCl_3^-$, $ZnCl_3^-$, $CuCl_3^-$, $FeCl_4^{2-}$, $FeCl_3^-$. Количество нейтральных хлоридных комплексов этих элементов невелико и варьируется от 2 до 5%.

Проведенные нами эксперименты по сорбции, экстракции и ультрафильтрации рассолов хорошо согласуются с данными работы /23/. Свинец из рассолов практически полностью извлекался анионитом, не сорбировался катионитом, не экстрагировался бензолом и тетрахлорметаном. Его концентрация в рассоле до и после

*До 1977 г. скважины работали в режиме самоизлива.

ультрафильтрации через ядерные фильтры с $d = 0,02$ мкм не изменялась. Основными формами, по-видимому, являются, как указано в /23/, отрицательно заряженные комплексы $PbCl_4^{2-}$ и $PbCl_3^-$.

Валентное состояние таллия в челекенских рассолах впервые рассмотрено авторами /25/. Отмечалось, что в рассоле (pH 6, Eh=150 мВ) таллий на 60% находится в одно- и на 40% в трехвалентном состоянии. Однако основная часть экспериментов была выполнена с использованием рассолов после их длительного хранения, что могло привести к занижению в определении доли Tl(I) за счет его самопроизвольного окисления кислородом воздуха до Tl(III).

В настоящей работе установлено, что таллий из исходных рассолов (pH 5,7; Eh= 170 мВ) не сорбируется анионитом АВ 17, не экстрагируется трибутилфосфатом (ТБФ) и сернистым эфиром, не соосаждается с гидроксидами (pH 8). Опыты проводили на месте пробоотбора. Параллельно на модельных рассолах по основным макрокомпонентам (Na^+ , Ca^{2+} , Cl^-) растворах изучали поведение в указанных процессах Tl(I) и Tl(III). Содержание Tl в растворах контролировали инверсионно-вольтамперометрически /28/. Концентрация Tl в рассоле определена равной 55 мкг/л (число параллельных опытов – 10, относительное стандартное отклонение 0,05). Полученные результаты убедительно свидетельствуют о нахождении таллия в рассоле в виде Tl(I). Опытами по ультрафильтрации рассолов и экстракции эфиром показано, что таллий не образует коллоидов и металлоорганических комплексов в рассоле.

Количественное выделение Tl наблюдали в опытах по соосаждению сульфидов (pH 3), а также при соосаждении с гидроксидом Fe(III) (pH 8), сорбции анионитом и экстракции ТБФ в случае предварительного окисления Tl(I) до Tl(III) хлорированием или Уф-облучением проб рассола.

В работе /26/ с использованием электрофореза на бумаге и сорбции на сульфиде меди (II) предпринята попытка определения заряда комплекса висмута. Сделан вывод о нахождении $Bi(III)$ в рассоле в виде сложного галогенидного комплекса с отрицательным зарядом, равным единице. Наиболее вероятный, по мнению авторов /26/, состав этого комплекса $[Na_2(BiCl_5Br)]^-$.

Для ртути в челекенских рассолах, по данным /27/, наиболее характерна степень окисления +2, а основными формами в зависимости от температуры являются: $25^\circ C - HgCl_4^{2-} (HgBr_4^{2-})$; $30-70^\circ C - HgCl_2^0 (HgBr_2^0)$; выше $70^\circ C - HgCl_3^- (HgBr_3^-)$.

К такому выводу авторы цитируемой работы пришли, изучая поведение ^{203}Hg в растворах $NaCl$ и $NaCl$ -челекенский рассол (1:1) с помощью бумажной хроматографии.

Нами проведено изучение поведения ^{203}Hg в процессах сорбции и экстракции из челекенского и модельного ему раствора $NaCl - CaCl_2$. Установлено, что из рассола ртуть практически полностью извлекается неполярными и малополярными органическими растворителями ($CHCl_3, C_6H_6, CCl_4$). При экстракции трибутилфосфатом коэффициент распределения (D) достигал 10^4 . Из модельных растворов $NaCl - CaCl_2$ экстракции ртути этими растворителями не наблюдали, а в случае ТБФ коэффициент распределения был равен 5, что хорошо согласуется с известными данными о поведении ртути в этих системах /29/. При сорбции из рассола наблюдали полное поглощение ртути как анионитами (AB I7, Amberlite IRA-401), так и катионитами (КУ 2, Dowex 50). Из модельного раствора ртуть сорбировалась только анионитами. При сорбции и экстракции из предварительно хлорированного рассола поведение ртути было аналогичным модельному раствору. Такие же результаты получены при разрушении органических примесей в рассоле УФ-облучением или кипячением с окислителями

($HNO_3 - H_2O_2$). Эти результаты позволили сделать вывод о нахождении Hg в челекенских рассолах в виде металлорганических комплексов*. При разрушении органических примесей в рассоле ртуть переходит, по-видимому, в отрицательно заряженные галогенидные комплексы $HgCl_3^-, HgCl_4^{2-}$, при этом не образуется нейтральных комплексов $HgCl_2$, хорошо экстрагируемых неполярными растворителями.

Состояние золота в рассолах практически не изучено. Определенные предположения могут быть сделаны исходя из его поведения в морских водах, в которых Au находится в виде $AuCl_2^-$ и $Au(OH)Cl^-$ /30/. Авторы /31/, рассмотрев ряд термодинамических моделей сорбции Au тонкослойным сульфидом никеля из Zn раствора $NaCl$, т.е. близкого по солевому фону к рассолам, пришли к выводу, что взаимодействие Au с сульфидом удовлетворительно описывается в рамках модели обмена анионных комплексов $Au(OH)Cl^-$ и $Au(OH)_2^-$. Отмечалось, что определенная часть Au (15-20%) может находиться в виде коллоидов сорбционного типа.

В настоящей работе изучено поведение Au в процессах экстракции $CHCl_3$, ТБФ и сорбции пороласом (инертный полимерный носитель). Установлено, что золото в челекенских рассолах, подобно ртути, находится в виде металлорганических комплексов. При экстракции хлороформом наблюдали концентрирование Au на границе раздела фаз, что указывает на образование комплексов с гуминовыми и/или фульвокислотами /32/.

С целью определения содержания Au в рассоле проводили его концентрирование в твердый экстрагент на основе ТБФ (ТВЭКС). Опыты выполняли непосредственно на месте пробоотбора по методике, аналогичной /33/. Для разрушения металлоргани-

*Здесь и далее под термином металлорганические соединения понимаются соединения металла с органическим веществом.

ческих комплексов и перевода золота в экстрагируемую форму ($AuCl_4^-$) пробы рассола перед экстракцией хлорировали. Содержание золота в ТВЭКСах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре *Perkin Elmer*. Концентрация золота в рассолах определена равной $0,010 \pm 0,002$ (число параллельных опытов 8, доверительный интервал 0,95).

Поведение в рассолах At как одного из возможных аналогов СТЭ ранее не изучалось. Нами проведены опыты по сорбции^ж и экстракции^{жж} ^{211}At из исходных и предварительно хлорированных рассолов. Степень извлечения ^{211}At при экстракции составила (в %) из исходных рассолов: $C_6H_6 \approx 60,0$; ТБФ - 100; из предварительно хлорированных: C_6H_6 - 8,0; ТБФ - 100. При сорбции анионитами (АВ 17, *AmbertLite IRA*) наблюдали полное ($\approx 100\%$) извлечение ^{211}At из исходного и хлорированного рассола. В случае катионитов (КУ 2, *Dowex 50*) из исходных рассолов сорбировалось $\approx 40\%$ астата, после хлорирования $\approx 60\%$. С учетом представлений о поведении At в водных растворах /34/ полученные результаты можно объяснить нахождением в рассоле At^0 и At^+ . Последний, по-видимому, связан в комплекс $AtCl_2^-$ ($AtBr_2^-$). Нельзя также исключить возможность образования моногалогенидных нейтральных комплексов ($AtCl$ или $AtBr$), которые подобно At^0 хорошо извлекаются неполярными растворителями /35/. Дополнительно изучали поведение At при соосаждении из рассолов с гидроксидами Fe, сульфидами Cu и при цементации на Al в условиях, аналогичных используемым нами в опытах по выделению СДН (см. ниже). Наблюдали практически полное ($\approx 95\%$) извлечение ^{211}At при соосаждении с CuS (рН 2-4, $[Cu] = 100$ мг/л), в случае гидро-

^ж Сорбцию вели, пропуская по 50 мл растворов через стеклянные колонки с 0,5 г ионита со скоростью 1 мл/мин.

^{жж} Соотношение фаз при экстракции составляло 1:1, время контакта - 5 мин.

ксида Fe (рН 8) степень выделения ^{211}At составляла $\approx 50\%$, цементации на Al $\approx 20\%$.

Поведение полония в рассолах не изучено. Исходя из представлений о его поведении в растворах /36/, можно ожидать, что в рассолах (рН 6,5) Po будет гидролизироваться и, сорбируясь на посторонних коллекторах, образовывать псевдоколлоиды.

Совместное рассмотрение предполагаемых химических свойств III-II7 элементов и поведения их легких аналогов позволяет высказать предположение о возможных формах состояния СТЭ в челекенских рассолах. Наиболее вероятно нахождение СТЭ в рассолах в виде отрицательно заряженных галогенидных или оксигалогенидных комплексов. Для элементов III-II2 возможно нахождение в виде металлорганических соединений, но нельзя исключить образование иодидных или бромидных комплексов ($II_2 I_3^-$ или $II_2 Br_3^-$), константа стойкости которых может оказаться выше, чем металлорганических комплексов, т.к. ожидается, что элемент II2 будет значительно более "мягкой" кислотой по Льюису, нежели Hg /13/. Следует также учитывать прогнозы о повышенной склонности СТЭ к гидролизу, что может привести к их нахождению в рассолах в виде коллоидов или псевдоколлоидов.

Исходя из вышесказанного в настоящей работе наряду с используемыми ранее методами проводили ультрафильтрацию рассолов (выделение коллоидов и псевдоколлоидов), экстракцию ТБФ (извлечение металлорганических соединений) и осаждение гидроксидов железа в условиях предварительного разрушения органических соединений и возможных коллоидов. Переходим к рассмотрению методов выделения.

2. Опыты по выделению СДН из челекенских рассолов

Изучение полученных в настоящей работе образцов на содержание СДН проводили на нейтронном детекторе с 3He -

счетчиками, установленном в низкофоновой лаборатории ЛЯР ОИЯИ /2/. Аппаратурный фон при измерениях был обусловлен ядерными взаимодействиями космических лучей и составлял в среднем одно событие в сутки, эффективность измерения 0,3. Отметим, что ранее /7-9/ изучение образцов проводилось на нейтронном детекторе, установленном в соляной шахте на глубине 800 м. Эффективность измерений составляла 0,3; аппаратурный фон практически был равен нулю. В дальнейшем в тексте мы будем обозначать нейтронный детектор аббревиатурой НД, указывая в скобках аппаратурный фон, т.е. НД(1) и НД(0).

2.1. Соосаждение с гидроксидами

Теоретические аспекты концентрирования микроэлементов соосаждением с гидроксидами подробно рассмотрены Золотовым /37/. Применительно к челябинским рассолам метод исследован авторами /38/. Модельными экспериментами было показано, что из рассолов при pH 8 гидроксидами практически полностью (90%) соосаждаются Pt, Pb, Bi и на 40% I₂. Таллий из исходного рассола* выделялся на 20% и на 100% из предварительно хлорированного рассола, т.е. в условиях окисления Tl до Tl³⁺. Первые опыты по концентрированию СДН соосаждением с гидроксидами проведены в работах /8,9/. В первом опыте осаждение проводилось из 1 м³ рассола (порциями по 100 л) при pH 6 и E_н = 240 мВ (через рассол в течение длительного времени пропускался кислород). Вес образовавшегося в условиях опыта осадка гидроксида железа (III) составлял 18 г. Расчетная активность образца составляла (1±0,7) сутки⁻¹ при измерении на НД(0) (3 имп. за

*Таллий в челябинском рассоле (pH 6, E_н=170 мВ), как было отмечено выше, находится в виде Tl(I) и не соосаждается с гидроксидами. Наблюдаемое авторами /38/ 20% выделение Tl с гидроксидами при pH 8 объясняется, по-видимому, частичным окислением Tl кислородом воздуха при длительном хранении рассолов.

9 суток) и 0,7±0,4 при измерении на пропорциональном счетчике (ПС) (13 имп. за 204 суток), т.е. достигалась достаточно высокая степень выделения СДН. Во втором опыте /9/ проводилось соосаждение СДН с гидратированной двуокисью марганца (pH 8). Исходным служил насыщенный хлоридный раствор (200 л), образовавшийся при упаривании в естественных условиях (на воздухе) 3 м³ рассола. При измерении полученного осадка гидроксида (5,8 кг) на НД(0) за 12 суток было зарегистрировано 6 имп.

Эти эксперименты указывали на перспективность выделения СДН с гидроксидами. Нами проведен ряд таких опытов. Осаждение проводили в стальном реакторе (емкостью 20 м³), внутреннюю поверхность которого предварительно покрывали инертным слоем эпоксидной смолы. В первой серии опытов ставилась задача определения наиболее перспективных с точки зрения поиска СТЭ скважин, так как скв. Г 16 и Г 37, на которых ранее проводились эксперименты /7-9/, пришли в аварийное состояние и были законсервированы. Предварительно на основании микроэлементного анализа* рассолов около 100 скважин для исследований было выбрано 8, имеющих на устье повышенное содержание Pb, Zn, Cd и As (табл. I) и расположенных вдоль основных разломов структур. Для сравнения в таблице I приведено содержание микроэлементов в рассолах скв. Г 16 и Г 37 /8/. Из рассолов этих 8 скважин (по 10 м³) проводили осаждение гидроксидов добавлением 10%-ного раствора NaOH до pH 8. При измерении НД(1) образцов, полученных из рассолов скв. Э 25, Э 87 и Э III, наблюдали небольшое превышение скорости счета мгновенных нейтронов деления над фоном (≈ 1 имп. за 3-4 суток). Из-за малой статистики (длительность измерений единичного образца не превышала

* Содержание микроэлементов в рассолах определяли рентгенофлуоресцентным анализом осадков, полученных при осаждении гидроксидов (pH 8, E_н=1000 мВ) и выпаривании проб рассола.

10 суток) едва ли можно говорить о какой-либо величине активности спонтанного деления. Однако в качестве рабочей гипотезы правомерно было предположить некоторое превышение СДН в рассолах указанных скважин. Дальнейшие опыты проводили с рассолами этих скважин и "заводской" водой (сумма скважин). Используемые в работе реактивы имели марку: NaOH , KOH , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - "чда"; HCl , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и K_2MnO_4 - "ч". Условия соосаждения (коллектор, pH, E), объем рассола и вес полученных осадков приведены в табл. 2. Степень соосаждения микроэлементов (Pb , Zn , Cd , As) составляла 40-60% при pH 6-7,5 и 80-90% (Cd -60%) при pH 8-8,5, коэффициент концентрирования - $5 \cdot 10^2$ - 10^3 . При измерениях³ полученных образцов на НД(1) значимого превышения счета мгновенных нейтронов деления над фоном не наблюдали.

Известно, что степень соосаждения микроэлементов максимальна при достижении pH их гидролиза. Можно было предположить, что при столь низкой концентрации СДН pH начала его гидролиза будет 8,5 (возможность этого отмечалась в работе /39/). Нам было проведено осаждение гидроксидов при pH 9. Принципиально схема проведения опыта не отличалась от указанных в табл. 2 экспериментов. На устье скважины Э 25, Э 87 и Э III было отобрано по 5 м^3 рассола и автоцистерной доставлено к месту расположения технологической установки (Челябинский химический завод). Рассол (всего 15 м^3) закачивали в реактор и в течение 2 часов хлорировали ($Eh=1000 \text{ мВ}$). Далее в рассол (при непрерывном перемешивании сжатом воздухом) вводили Fe (III) (100 мг/л) и прибавляли 10%-ный раствор KOH до pH 9 (суммарный расход KOH составлял 130 кг). По окончании добавления щелочи продолжали перемешивание в течение 5 часов. Далее в течение 1 суток проводили отстаивание. Сгущенную пульпу

³Здесь и далее время измерения образцов составляло 4-12 суток.

Таблица I

Содержание микроэлементов в рассолах, мг/л

н/п	Скважина	Горизонт	Zn	Cd	Pb	As
1	Э28	1	2,7	0,2	0,9	0,4
2	Э25	2	4,6	0,4	1,3	1,1
3	Г49	2	5,3	0,3	0,7	0,3
4	Э38	2	4,9	0,2	1,0	0,4
5	Э30	3	2,1	0,2	0,6	0,4
6	Э87	1	4,3	0,3	1,2	0,3
7	Э79	2	4,0	0,1	0,8	0,4
8	ЭIII	3	5,5	0,2	1,5	0,3
9	Г16	3	2,5	-	0,8	0,1
10	Г37	2	2,5	-	1,0	0,03

Глубина заложения по горизонтали, м:

1 - 400-600 м; 2 - 600-800 м; 3 - 800-1200 м.

($1,5 \text{ м}^3$) переносили в реактор объемом 2 м^3 , добавляли $0,5 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{O}$ (pH 9), нагревали до 80°C острым паром и в течение 1 суток отстаивали. Осветленный раствор декантировали в сборник; к оставшейся пульпе ($0,3 \text{ м}^3$) добавляли $1,7 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{O}$ (pH 9) и повторяли операции нагревания и отстаивания. Осветленный раствор декантировали в сборник, осадок фильтровали на нутч-фильтре. Вес осадка в воздушно сухом состоянии составлял 22 кг. Из промывных водных растворов в сборнике проводили соосаждение гидроксида Fe (III) (добавляли $1,5 \text{ кг FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и раствор KOH до pH 9). Полученный при этом осадок (800 г) практически не содержал Pb , Zn , Cd , Tl , As . Микроэлементный состав гидроксидов и результаты соосаждения с ними микроэлементов приведены в табл. 3.

Таблица 2

Условия опытов по соосаждению микроэлементов с гидроксидами (исх. рассолы: скв. 325, ЭИИ, 387, заводской коллектор)

н/п	Коллектор	Предварительная подготовка рассола	pH осадк.	Объем рассола м ³	Вес осадка кг
1	Не вносили	Не проводили	7,5	15,0	14,0
2	"-	"-	8,5	10,0	20,0
3	"-	Хлорирование			
		Eh = 1,0 В	7,0	15,0	8,0
4	"-	"-	8,0	15,0	15,0
5	"-	Барботаж воздуха в течение 2 суток			
		Eh = 0,24 В	7,0	10,0	6,0
6	Fe (III)-100 мг/л	Подкисление до pH 2	7,0	10,0	6,0
7	"-	"-	8,0	10,0	10,0
8	Fe (III)-50 мг/л	Хлорирование			
		Eh = 1,0 В	6,0	10,0	2,0
9	"-	"-	7,0	10,0	5,0
10	"-	"-	8,0	10,0	10,0
11	Mn (IV)-50 мг/л (в виде KMnO ₄)	Подкисление до pH 2	6,0	15,0	3,0
12	"-	"-	8,0	10,0	10,0
13	Fe (III)-50 мг/л Cu (II)-50 мг/л	Подкисл. pH 2	8,0	10,0	10,0
14	"-	Хлорирование			
		Eh = 1,0 В	8,0	10,0	10,0

Полученные осадки после прессования под давлением 80 атм. занимали объем около 10 л и полностью помещались в нейтронный детектор. При измерении их в течение 8 суток на НД(1) заметного превышения счета мгновенных нейтронов деления над фоном не наблюдали.

Таким образом, несмотря на высокие степени извлечения микроэлементов и коэффициенты их концентрирования при соосажде-

нии с гидроксидами (при различных pH и Eh) выделения СДН из рассолов не наблюдали.

Таблица 3

Результаты соосаждения микроэлементов с гидроксидами при pH 9

	Zn	Cd	Pb	Tl	As
Содержание Me в исх. рассоле, мг/л	4,5	0,35	1,5	0,05	0,35
Содержание Me в осадке, % вес	0,32	0,017	0,10	0,0033	0,014
Степень соосаждения, %	≈ 100	70	≈ 100	≈ 100	60

2.2. Соосаждение с сульфидами

Правомерно было ожидать, что соосаждение СДН с сульфидами будет эффективным методом его выделения из рассола, так как халькофильность - общее из предсказываемых для СТЭ свойств. Вместе с тем авторами /8/ был сделан вывод о низкой степени соосаждения СДН с сульфидами металлов непосредственно из рассолов. Ввиду важности этого заключения рассмотрим результаты опытов, на основании которых оно сделано, подробнее. Исследовалась сорбция СДН на тонкослойном сульфидном сорбенте (ТНС) на основе ZnS, а также изучались осадки сульфидов железа, самопроизвольно выпавших из рассолов с высоким содержанием H₂S. При измерении на НД(0) 10 кг осадка сульфидов железа, отобранного на устье скв. У1 (H₂S = 2,3 мг/л, Eh = 85 мВ, pH 5,5), было зарегистрировано 5 имп. за 28 суток. Исходя из превышения концентрации Tl в осадке по сравнению с исходным рассолом в 5·10⁴ раз степень соосаждения СДН с

сульфидами оценена равной не более 1%. При анализе этих результатов авторы /8/, по-видимому, не учитывали, что осадок FeS длительное время контактировал с рассолом. Происходила его многократная перекристаллизация с образованием различных минеральных форм: канзита, макинавита и т.д. до образования стабильного минерала-пирита. В процессе перекристаллизации происходило частичное "очищение" сульфида железа от одних примесных элементов и накопление других, образующих, как правило, собственные минералы. Авторами /23/ установлено, что повышенное содержание таллия в пирите скв.У1 объясняется мельчайшими включениями лорондита ($TlAsS$). В случае изученного в работе /8/ осадка FeS (отобран в 1977 г.) процессы перекристаллизации дополнительно осложнялись изменением режима работы самой скважины. Изливание рассолов скв.У1 прекратилось в 1976 году, но уже в 1975 году резко изменился состав рассолов: содержание H_2S снизилось с 2,3 мг/л до 0,3 мг/л, отложение моносульфида прекратилось /23/, т.е. по крайней мере в течение 1 года отобраный авторами /8/ осадок сульфида железа "промывался" практически не содержащим H_2S рассолом. Очевидно, что на основании исследования этого осадка вряд ли можно делать выводы о поведении СДН в процессах соосаждения с сульфидами.

Более информативен опыт с ТНС - ZnS : через 2,9 кг сорбента было пропущено $\approx 15 м^3$ рассола скв.П16. Активность спонтанного деления оценена равной $(0-1,8)$ сутки⁻¹, степень извлечения СДН 0+24%. Результаты опыта указывают, что рПР сульфида СДН не превышает рПР ZnS , т.е. $\neq 21,6$.

Возможные свойства сульфидов СТЭ рассмотрены Коротким и др. /38/. На основании изучения некоторых свойств сульфидов металлов (в основном величин рПР) и экстраполяции их на область СТЭ был сделан вывод, что рПР сульфидов П13-П17

элементов равен 10-20, т.е. их растворимость несколько выше, чем ожидалось. Отмечалось, что концентрирование СТЭ на сульфидах из челекенских рассолов возможно только при соосаждении их по механизму образования двойных солей или твердых растворов. В этом случае первостепенное значение приобретает выбор используемого при осаждении коллектора. Авторы /39/ наблюдали количественное выделение СДН при соосаждении с сульфидом меди, при этом имеющиеся в растворе в миллиграммовых концентрациях Pb, As и Tl могли "играть роль" внутренних коллекторов. Указывалось, что выделение СДН проводилось из растворов с низким солевым фоном. Однако из рассмотрения описания и схемы опыта /39/ видно, что раствор, из которого проводилось осаждение сульфидов, по составу (концентрация хлорид-иона 3-5 мол/л, макрокомпоненты Fe, Ca, Mg, Na) был близким к челекенскому рассолу. Это позволило нам предполагать, что при осаждении сульфидов непосредственно из рассолов будет также наблюдаться количественное выделение СДН.

В качестве коллектора использовали Cu (II) и Hg (II); Pb, As, Zn, Cd и Fe , концентрация которых в рассоле 1 мг/л; они являлись "внутренними" коллекторами. Осаждение проводили следующим образом. Исходный рассол закачивали в реактор ($2 м^3$), добавляли HCl (до pH 2) и растворы $Cu(NO_3)_2$ и $Hg(NO_3)_2$ из расчета 100 мг/л по Cu и 10 мг/л по Hg . Раствор нагревали до 80°C и в течение ≈ 3 часов пропускали H_2S^* , медленно повышая pH до 6 и охлаждая раствор до 30°C. Вес полученного в единичном опыте ($2 м^3$ рассола) осадка сульфидов составлял ≈ 600 г. Содержание микроэлементов в осадке (спит с рассолом скв. Э25) составило, %: $Zn - 1,13; Pb - 0,24; Tl - 0,020$;

*В единичном опыте через $2 м^3$ рассола за 3 часа пропускали H_2S , полученный солянокислым разложением 2,5 кг FeS .

$As - 0,06$; $Cd - 0,04$, т.е. наблюдалось достаточно полное их выделение ($\approx 80\%$). По данной схеме были проведены опыты с рассолом скв. 325 и 387 (по 6 м^3) и "заводской" водой (4 м^3). При измерении суммы полученных осадков (5 кг) на НД(1) превышения активности спонтанного деления над фоном не наблюдали.

2.3. Концентрирование микроэлементов цементацией на Al и Zn

Ранее опыты по выделению СДН из рассола цементацией (самопроизвольное электрохимическое осаждение металлов из растворов на поверхности других менее "благородных") проведены в работе /8/.

Через колонку с предварительно активированным Al (в виде стружки) было пропущено 20 м^3 рассола. Поверхность Al покрылась плотным слоем осадка металлов (в основном свинца). Половина полученного в этом опыте образца ($\approx 1 \text{ кг}$) измерена на НД(0) за 9 суток, авторами /8/ было зарегистрировано 6 импульсов.

Аналогичные и ряд других опытов по извлечению СДН из рассолов цементацией проведены в настоящей работе. Исходными служили рассолы указанных в таблице I скважин и заводская вода. Используемый Al (в виде стружки) предварительно обрабатывали тетрагидрометаном и активировали раствором HCl . Попытки извлечения СДН в условиях, аналогичных /8/, не привели к положительным результатам. Это могло объясняться тем, что даже в случае получения тождественного /8/ образца концентрация СДН в нем была недостаточной для регистрации на детекторе с аппаратным фоном 1 имп/сутки. В связи с этим нами проведены опыты с целью повышения степени выделения СДН. Изучали влияние времени контакта фаз, pH раствора, условий активации Al . Наиболее интересные результаты получены в условиях длительной (около 1 часа) активации Al 2н раствором HCl .

При такой обработке Al -стружка имела сильно развитую поверхность вплоть до мельчайших сквозных отверстий. Колонку с 3 кг сильноактивированной Al -стружки в течение 9 суток экспонировали на устье скв. 325. Скорость пропускания раствора - 3 л/мин, т.е. объемная нагрузка составила около 13 м^3 на 1 кг. В ходе опыта проводили анализ проб исходного рассола и на выходе из колонки. Среднее суточное содержание микроэлементов в рассоле составляло, мг/л: $Pb - 1,3$; $Cd - 0,4$; $As - 0,9$. Концентрация Pb в растворе после цементации в течение всех 9 суток не превышала 0,1 мг/л, As - в первые четверо суток составляла 0,3 мг/л, далее в течение 2 суток повышалась до исходной. Содержание Cd в рассоле до и после цементации не изменялось. В этом опыте из $\approx 40 \text{ м}^3$ рассола был выделен практически весь свинец, т.е. достигалось концентрирование $\approx 2 \cdot 10^4$. Однако содержание СДН в нем не превышало предела обнаружения нейтронным детектором.

Полученный результат можно было объяснить, исходя из предположения, что "активные центры" Al полностью "блокируются" свинцом, что затрудняет выделение СДН. Для проверки этого предположения через колонку с 2 кг Al -стружки пропускали $\approx 20 \text{ м}^3$ рассола, из которого предварительно соосаждали Pb с гидроксидами при pH 8. И в этом случае скорость счета мгновенных нейтронов деления на НД(1) не превышала фона.

С целью повышения концентрирования СДН проводили дальнейшую переработку экспонированного Al . Для этого 10 кг экспонированного на устье скв. 387 алюминия (пропущено $\approx 150 \text{ м}^3$ рассола) последовательно обрабатывали растворами HCl (2н) и $NaOH$ (10%-ный) при Т:Ж = 1:5 до практически полного обновления поверхности. Полученные растворы объединяли и проводили осаждение сульфидов (pH 2, коллектор Cu) и гидроксидов (pH 8). Во втором опыте обработку 10 кг экспонированного в аналогичных условиях Al проводили 2н раствором HCl при непрерывном хлори-

ровании во избежание возможного вторичного восстановления СДН на поверхности Al . Раствор нейтрализовали до pH 2, и проводили осаждение сульфидов Cu и гидроксидов Fe (pH 8). Полученные осадки измеряли на НД(I), превышение над фоном не наблюдали.

В работе /37/ модельными опытами показано, что при цементации на цинковой стружке из челекенского рассола выделяется большинство тяжелых металлов. Хотя нормальный окислительно-восстановительный потенциал пары Zn^0/Zn^{2+} выше, чем у Al^0/Al^{3+} (соответственно -0,76 и -1,66 В), цинк в отличие от алюминия можно использовать в виде порошка, тем самым на несколько порядков увеличить активную поверхность. Нами было установлено, что для полного выделения Pb и Tl из 1 л рассола необходимо не более 50 мг цинкового порошка, оптимальным при этом явилось проведение цементации в режиме "кипящего" слоя.

Опыты по выделению СДН на Zn -порошке проводили на устье скв. 325, 387 и ЭIII. Предварительно активированный Zn раствором HCl Zn -порошок помещали в конические колонки и подбирали необходимую для создания "кипящего" слоя скорость пропускания рассола. В среднем время контактирования составляло 2-3 мин. Параллельно проводили цементацию на Al -стружке. В ходе опыта ИВ-методом /28/ контролировали поведение Pb и Cd . В отличие от Al на Zn наблюдали полное выделение не только Pb , но и Cd . Объемная нагрузка составляла $5 м^3/кг$ (Zn) и $10 м^3/кг$ (Al). Экспонированные Zn -порошок (10 кг) и Al -стружку (2 кг) измеряли на НД(I), превышения над фоном не наблюдали.

2.4. Опыты по выделению СДН из продуктов упаривания рассолов

Исследуемые рассолы, имея минерализацию ≈ 250 г/л, близки к насыщенным. При их упаривании с достижением пересыщения наблюдается выпадение хлоридов. Первоначально в твердую фазу будет переходить наименее растворимый $NaCl$. Принимая, что на этой

стадии сокристаллизация протекает в полустационарном режиме, распределение микроэлементов и кристаллизанта в системе можно описать билогарифмической формулой /40/:

$$\ln \frac{x^0 - x^T}{x^0} = \lambda_{эф} \ln \frac{y^0 - y^T}{y^0},$$

где $\lambda_{эф}$ - коэффициент захвата микроэлемента,
 y^0, y^T и x^0, x^T - массы кристаллизанта и микроэлемента в системе и твердой фазе.

Для целей концентрирования представляют интерес два предельных случая, когда $\lambda_{эф} \gg 1$ и $\lambda_{эф} \ll 1$, т.е. выделение элемента с "первыми" солями либо накопление его в конечном упаренном рассоле (рапе).

В случае челекенского рассола выпадение "первых" солей наблюдали при упаривании 15-20% его исходного объема. Модельные опыты проводили при 90°C и $\approx 110^\circ C$ (кипение рассола). При упаривании до заданного объема раствор быстро охлаждали до комнатной температуры при перемешивании. Выкристаллизовавшийся осадок отделяли от раствора и анализировали дозы на содержание микроэлементов рентгенофлуоресцентным и инверсионно-вольтамперометрическим методом. Наблюдали полную ($\geq 95\%$) сокристаллизацию кадмия и свинца с первыми 5% солей. Золото, ртуть, астат (использовали изотопы $^{195}Au, ^{203}Hg, ^{211}At$) и таллий при упаривании рассола до 50% его исходного объема (дальнейшего упаривания не проводили) концентрировались в рапе.

Таким образом, при упаривании рассолов возможно концентрирование Pb, Cd ("первые" соли) и Au, Hg, Tl, At (рапа). Можно было ожидать, что использование упаривания как метода концентрирования окажется эффективным для СДН. При проведении технологических экспериментов мы также учитывали возможность перехода СДН в процессе упаривания с растворителем в газовую фазу.

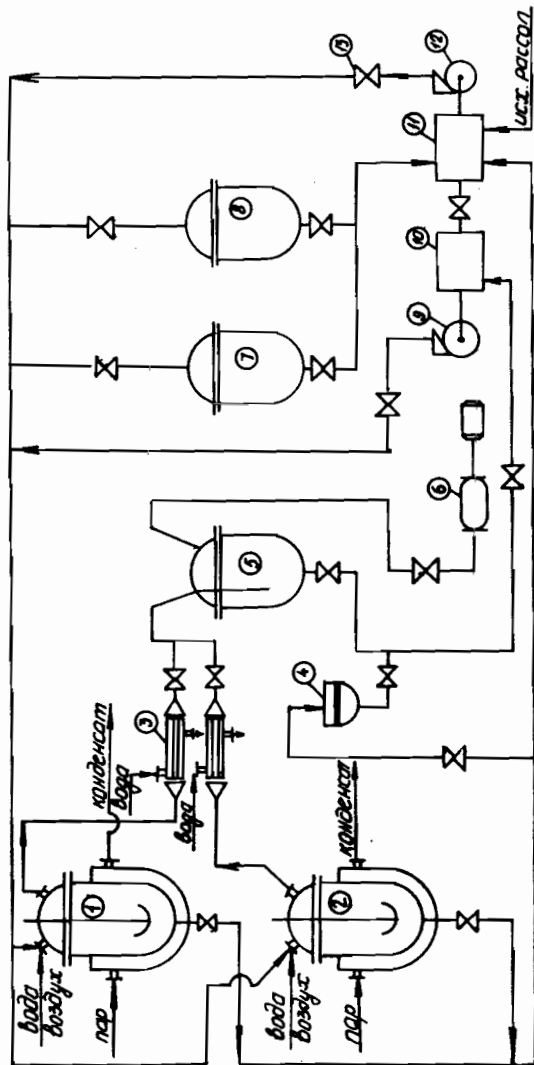


Рис. 1. Принципиальная схема полупромышленной установки: 1, 2 - химические реакторы ($V = 2 \text{ м}^3$), 3 - теплообменник типа "труба в трубе", 4 - нутч-фильтр, 5, 7, 8 - сборники ($V = 2 \text{ м}^3$), 6 - вакуум-насос ВВР, 9, 12 - центробежные насосы, 10, 11 - зумпфы, 13 - запорная арматура.

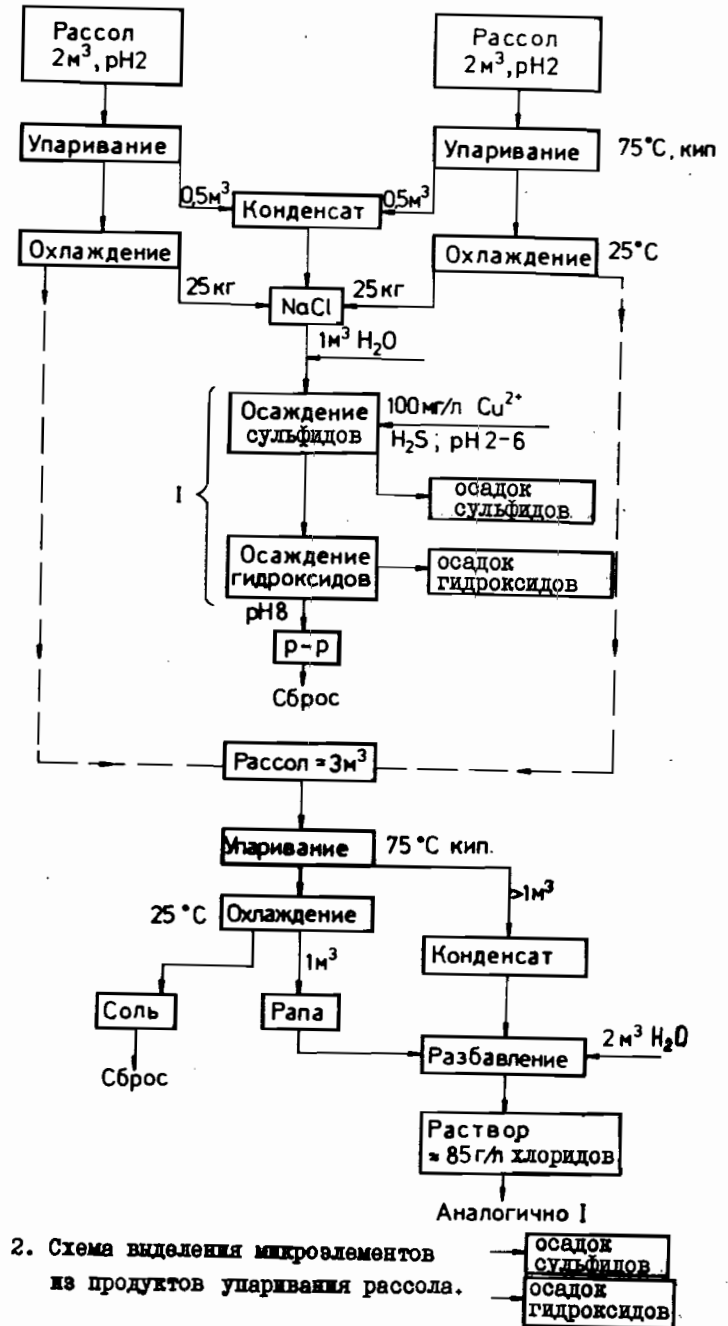


Рис. 2. Схема выделения микроэлементов из продуктов упаривания рассола.

Опыты по извлечению СДН из продуктов упаривания рассолов (первые соли, рапа, конденсат) проводили на полупромышленной установке, принципиальная схема которой представлена на рис.1.

Выпаривание проводили под вакуумом при температуре кипения рассола ($\approx 80^\circ\text{C}$); водяные пары конденсировались в теплообменниках и собирались в сборник. Выделение микроэлементов из продуктов упаривания проводили соосаждением с сульфидами и гидроксидами в условиях, указанных на рис. 2.

По представленной на рис.2 схеме приведено выделение микроэлементов из рассолов скв. 325, 367 (по 6 м^3) и заводской воды (8 м^3). Содержание микроэлементов в образцах одного из опытов и степень выделения (в пересчете на 1 м^3 исходного рассола) приведено в таблице 4.

При измерении суммы полученных при упаривании 20 м^3 рассола образцов на НД(1) превышения скорости счета мгновенных нейтронов деления над фоном не было обнаружено.

Таблица 4

Содержание микроэлементов в образцах химической переработки продуктов упаривания 1 м^3 рассола

Образец	Zn	Cd	Tl	Pb	
Исходный рассол, г/м ³	4,0	0,4	0,06	1,2	
Первые соли	Сульфиды (300г), %вес	—	0,13	—	0,38
	Гидроксиды (200г), %вес	—	—	—	—
	Выделение, % ст иск.	—	100	—	95
Рапа	Сульфиды (390г), %вес	0,88	—	0,013	—
	Гидроксиды (260г), %вес	0,12	—	—	—
	Выделение, % ст иск.	90	—	80	—

2.5. Сорбционное выделение микроэлементов

Прежде всего отметим, что именно изучение образцов, получаемых при сорбционном концентрировании, позволило авторам /7/ сделать вывод об обнаружении в челекенских рассолах нового спонтанно делящегося нуклида. В этих экспериментах использовался анионит ВП-3П. Сорбция проводилась в динамическом режиме; через колонку с 850 кг ионита было пропущено около 2000 м^3 рассола скважины Г37. При изучении образцов экспонированного сорбента (вес измеряемого образца составлял $\approx 9 \text{ кг}$) в низкофоновой лаборатории на НД(0) за 88 суток было зарегистрировано 42 импульса. При этом, как отмечалось выше, фон НД(0) был равен нулю, а вклад от спонтанного деления урана не превышал 1 событие за время измерения. В ходе дальнейшего концентрирования со 170 кг ионита проводилась десорбция микроэлементов 0,1н HCl , 2н растворами HCl , HNO_3 и CH_3COOH с последующим осаждением из элюатов гидроксидов и фосфата железа. Общий вес сухих осадков составил $\sim 6 \text{ кг}$, скорость счета мгновенных нейтронов деления (НД(0)) равнялась 5 имп/сутки /7,39/.

Опыты по концентрированию СДН из экспонированного в обсуждаемом опыте ионита проведены также в работе /40/. Десорбция со 150 кг сорбента проводилась тремя порциями (по 500 л) 2,5н раствора HNO_3 . Элюат выпаривался, и сухой остаток измерялся на НД(0): за 15 суток событий спонтанного деления не зарегистрировано. По мнению авторов /41/, причиной этого явилась низкая десорбция СДН с ионита из-за недостаточного объема элюата.

В работе /8/ с использованием различных ионитов предпринята попытка определения состояния СДН в рассоле. Отмечалось, что СДН практически в одинаковой степени сорбируется как анионитами, так и катионитами. Скорость счета мгновенных нейтронов деления при измерении образцов (вес единичного образца 5-6 кг) на НД(0) составляла 1 имп. за 3-5 суток. Микро-

элементный анализ показывал, что достигаемое в ходе сорбции концентрирование (K) Fe , Zn , As , Tl и Pb не превышало $(1-3)10^2$. Аналогичное значение K принималось для СДН при расчете его концентрации в рассоле /7,8/.

В ходе дальнейших работ стояла задача выбора сорбентов, более эффективных по сравнению с ранее использованным. Вопросы применения для этих целей различного класса ионитов рассмотрены авторами /37/. Наиболее высокое концентрирование Tl , Bi и Pb (10^3) наблюдалось при сорбции среднеосновными анионитами на основе ди- и триалкиламина (ЭДЭ - ИОН и др.). В случае ионитов других классов (амфолитов, сильноосновных анионитов, слабых и сильнокислотных катионитов) коэффициенты распределения Tl , Pb и Bi не превышали 10^2 .

Поведение Au , Pt , Bi и Pb при сорбции из челякенских рассолов исследованы Парамонсовой В.И. и др. /42,43/. Наряду с изученными в /38/ исследовались сорбенты на основе тетраалкиламина (ВПБ), различные комплексобразующие смолы и модифицированные волокна. Среди ионитов лишь в случае ВПБ для всех изученных элементов, за исключением Pb , достигалось концентрирование $\gg 10^3$. Из комплексобразующих смол наиболее эффективная сорбция ($K_d = 10^3$) наблюдалась на аминодисульфидном сорбенте (АНС). Максимальное концентрирование свинца ($K_d = 10^4$) отмечено при сорбции на волокнистом сорбенте с тиоамидными группами (ПВС-Т).

С учетом изложенного выше для опытов по концентрированию СДН из рассола были выбраны сорбенты ВПБ, ЭДЭ-ИОН, АНС, ПВС-Т, а также ВП-ЗП и КVI. Экспонирование этих сорбентов (за исключением КVI) проводили на устье скважин 325, 387, ЭIII, Г49 (см. табл. I) и заводском коллекторе. Скорость пропускания рассола (использовали колонки $\phi = 12$ см, $H=100$ см) составляла 3-5 л/мин, время экспонирования 1-60 суток, объемная нагрузка - $10^2 + 5 \cdot 10^4$ литров рассола на 1 кг сорбента. Микроэлементный ана-

лиз (РФА) сорбентов свидетельствовал, что равновесие в системе достигалось при нагрузке 3-5 10^3 л/кг в случае ионитов и $\approx 2 \cdot 10^4$ л/кг для волокна ПВС-Т. Коэффициенты распределения Zn , As , Pb варьировались в пределах 10^3-10^4 и практически совпадали с определенными в модельных экспериментах /38,42,43/.

Экспонированные иониты (по ≈ 6 кг) и волокнистые сорбенты (≈ 1 кг) измеряли на НД(I): превышения счета мгновенных нейтронов деления над фоном не наблюдали.

Если принимать, что содержание СДН в рассолах с момента постановки изложенных в /7-9/ опытов (1974-77 г.) не изменилось и было равным 10^{-16} г/г, то концентрирование СДН при сорбции используемыми нами сорбентами не превышало 10^2 . Исходя из этого, проводили дальнейшую переработку экспонированных сорбентов. Выполнено два эксперимента. В первом - экспонировали сульфокатионит КVI. Через колонку (30 см, $H=200$ см) со 150 кг катионита было пропущено около 150 m^3 рассола скв. ЭIII. Далее ионит промывали H_2O (200 л) и элюировали 2,5-3н раствором HCl (1000 л). Из элюата при pH 8,0 осаждали гидроксиды (≈ 5 кг).

Во втором эксперименте экспонировали 5 кг волокнистого сорбента ПВС-Т (устье скв. 325, пропущено $\approx 70 m^3$ рассола). По окончании сорбции волокно промывали H_2O и элюировали 3н раствором HCl (100 л). Из элюата последовательно осаждали сульфиды меди (pH 2-4) и гидроксиды Fe (pH 8). Содержание свинца в образце сульфидов (400 г) составляло 10%, т.е. при $\approx 50\%$ извлечении Pb из 70 m^3 достигалось его концентрирование в 10^5 раз.

Полученные в указанных опытах концентраты измеряли на НД(I): превышения счета мгновенных нейтронов деления над фоном не наблюдали.

2.6. Концентрирование микроэлементов экстракцией трибутилфосфатом

При изучении форм состояния микроэлементов в рассолах было установлено, что одним из наиболее эффективных способов концентрирования Au , Hg , Tl и At является экстракция трибутилфосфатом (ТБФ). Коэффициент распределения этих элементов при экстракции из исходных (Hg , At , Au) и предварительно хлорированных рассолов (Au , At) достигал 10^4 .

Использовали 40%-ный ТБФ в виде твердого экстрагента (ТВЭКС). Экстракцию проводили контактированием подкисленного до pH 2 исходного и предварительно хлорированного ($E_{H^+} = 1,0$ В) рассола с ТВЭКСом при перемешивании в течение 5 часов при соотношении ТВЭКС:рассол 1:200. По окончании перемешивания фазы разделяли и ТВЭКС смешивали с новой порцией рассола. По этой схеме было проведено выделение микроэлементов из ≈ 10 м³ исходного (10 кг ТВЭКСа) и 10 м³ предварительно хлорированного рассола (10 кг ТВЭКСа). Полученные образцы измеряли на НД(Г) - превышения над фоном не наблюдали.

2.7. Опыт по извлечению микроэлементов из "глубинных" рассолов

В работах /22,23/ отмечалось, что содержание свинца в пробах рассолов, отобранных на различной глубине из ствола скважины, на 1-2 порядка превышало его концентрацию на устье. Это различие объяснялось его цементацией на стенках железных обсадных труб. Представляло интерес исследование глубинных рассолов с точки зрения выделения СДН, поведение которого в этом случае могло быть аналогичным свинцу.

Отбор проб проводили из ствола скв. 337 в интервале глубин 400-850 м. Концентрации Pb , Zn и Cd в пробах определяли ИВ-и РФА-методами. Содержание Pb в рассоле в зависимости от глубины отбора составляло (мг/л): устье - 1,2; 400 м - 20; 600 м - 45; 850 м - 100, что согласуется с данными /22,23/. Концентрация Cd практически не зависела от глубины пробоотбора и равнялась его содержанию на устье. Неожиданным явилось обнаружение в интервале глубин 500-600 м водоносного горизонта с аномально высоким содержанием Zn (≈ 270 мг/л). С учетом того, что цинк на железных обсадных трубах не цементируется, его низкое содержание на устье (2,5 мг/л) объясняется, по-видимому, разбавлением рассолами более глубокого заложения ($[Zn]$ на глубине 850 м ≈ 2 мг/л). При пробоотборе водообмена в колонне скважины не происходило (погружной насос отключался, и откачка рассола прекращалась). Ранее /22,23/ пробоотбор проводился в условиях непрерывного обновления рассола в колонне (самоизлив), что, по-видимому, не позволило авторам работ /22-23/ зарегистрировать указанный водоносный горизонт.

Для проведения дальнейших работ специальными приборами в интервалах глубин 550-600 и 820-865 м было отобрано по 2000 л рассола. Выделение микроэлементов проводили осаждением с гидроксидами (pH 8,5). Осадок фильтровали, и раствор последовательно пропускали через колонки с Zn , Al и ВП-ЗП, после чего повторяли операцию осаждения с гидроксидами, предварительно разрушив возможные органические примеси кипячением рассола (5 часов) при непрерывном хлорировании.

В качестве коллектора при осаждении гидроксидов использовали $TiO_2 \cdot nH_2O$. Из рассола по данной схеме было выделено более 90% исходных содержаний Zn , Cd , Pb и Tl (ИВ - анализ конечного раствора). При измерении образцов на НД(Г) превышения над фоном не наблюдали.

2.8. О возможности нахождения СДН в коллоидном или псевдоколлоидном состоянии

Низкое содержание СДН в образцах, полученных по обсуждаемым выше методикам, могло объясняться его нахождением в рассолах в коллоидном или псевдоколлоидном состоянии. Для проверки этого предположения нами проведена ультрафильтрация рассола через динамические мембраны с $d \pm 0,01$ мкм. В качестве мембранообразующего компонента использовали сульфатный лигнин. Динамическую мембрану формировали пропусканием определенного объема полученной при pH 8 водной суспензии лигнина через подложку на основе лавсановых полиядерных фильтров производства ЛЯР ОИЯИ /43/ с $d = 0,025 - 0,3$ мкм. Изучение полученных таким образом мембран по специальной методике показало, что при давлении ≈ 15 атм размер пор фильтрующего слоя для всех случаев не превышал $0,01$ мкм. Увеличение давления до 50 атм не сказывало заметного влияния на проницаемость мембран, что, вероятно, объясняется соответствующим уменьшением диаметра пор фильтрующего слоя.

Изучение поведения микроэлементов в процессе ультрафильтрации проводили на многосекционной ячейке с общей площадью фильтрующей поверхности $0,3 \text{ м}^2$. В качестве исходного служил рассол скв. 325 и заводского коллектора, который подавали на ячейку двумя дозирующими насосами под давлением от 15 до 30 атм. В ряде опытов для формирования мембран использовали гидроксиды, осажденные из 20 л рассола (pH 8), и смесь аналогично полученных гидроксидов с лигнином. В единичном опыте проводили ультрафильтрацию 5 м^3 рассола. Микроэлементный состав полученных образцов представлен в таблице 5. Высокое содержание Pb , Zn , Cd и As ($0,1\%$) объясняется не нахождением этих элементов в коллоидном состоянии, а их сорбцией на гидроксидах и лигнине. Вместе с тем условия проведения ультрафильтрации исключали возможность проскока коллоидных частиц размером $\approx 0,01$ мкм.

При измерении представленных в таблице 5 образцов на НД(1) превышения над фоном не наблюдали.

Таблица 5
Содержание микроэлементов в образцах ультрафильтрации рассолов

	Динамич. мембрана	Вес обр. г	Содержание микроэлементов, %			
			Zn	Cd	Pb	As
Опыт № 1						
5 м^3	лигнин	165	0,42	0,04	0,22	0,09
Опыт № 2						
5 м^3	лигнин	135	0,67	0,05	0,32	0,08
Опыт № 3						
5 м^3	гидроксиды	125	0,51	0,05	0,57	0,17
Опыт № 4						
5 м^3	лигнин + гидроксиды	200	0,54	0,08	0,39	0,16

Нельзя было исключить, что в случае образования коллоидов СДН их размеры будут $< 0,01$ мкм. В связи с этим проводили опыты по соосаждению СДН с гидроксидами (коллектор - $100 \text{ мг/л Fe (III)}$; pH 8) и сорбции на анионите после разрушения возможных коллоидов и органических примесей (анализ эфирной вытяжки) длительным (≈ 3 часа) хлорированием подкисленных до pH 1 рассолов при температуре 95°C . При измерении полученных из 10 м^3 рассола образцов гидроксидов (10 кг) и анионита (6 кг) на НД(1) превышения счета мгновенных нейтронов деления не наблюдали.

Заключение

В настоящей работе с целью выделения СДН из рассолов использовали различные методы химического концентрирования.

Как и ранее, поведение СДН в описанных выше процессах оценивали, контролируя поведение возможных аналогов СТЭ — Cd, Te, Pb и (на модельных опытах) $^{203}Hg, ^{195}Au$ и ^{211}At . При разработке методик исходили из литературных и полученных в настоящей работе данных о формах состояния этих микроэлементов в рассоле (табл. 6). Совокупность используемых методов позволила провести их выделение с фактором концентрирования 10^3-10^4 , а в ряде опытов 10^5 (табл. 7). Возможность нахождения СДН в виде коллоидов (псевдоколлоидов) и металлорганических соединений исследована в опытах по ультрафильтрации, экстракции и соосаждению гидроксидов из рассолов после их длительного хлорирования при $95^\circ C$.

Изучение полученных образцов на содержание СДН проводили на нейтронном детекторе с аппаратурным фоном ≈ 1 имп/сутки и эффективностью регистрации 0,3 /2/. Длительность измерений составляла 4-12 суток, что обеспечивало абсолютную чувствительность регистрации СДН (при периоде полураспада по спонтанному делению 10^9 лет) 10^{-9} г (≈ 1 имп/сутки), т.е. для образцов весом 10 кг относительная чувствительность составляла 10^{-13} г/г.

При постановке экспериментов мы исходили из концентрации СДН в 1 м³ рассола п/о Челекен 0,5-2 расп/сутки /8,9/, т.е. $1,3-5 \cdot 10^{-16}$ г/г. Измеряемые в единичном опыте образцы по содержанию одного или нескольких из микроэлементов — возможных аналогов СТЭ — были эквивалентны $10-15$ м³ рассола. При этом в совокупности были получены и измерены на НД(I) образцы-концентраты всего ряда возможных аналогов от Au до At . Ожидаемая активность спонтанного деления в образцах составляла 5-30 распадов/сутки или 1,5-9 имп/сутки. Однако ни в одном из полученных в настоящей работе образцов присутствия СДН с указанной чувствительностью не обнаружено. В качестве примера в табл. 8 приведены результаты измерений на НД(I) отдельных образцов.

Выше отмечалось, что совместный анализ предполагаемых химических свойств СТЭ и результатов более ранних экспериментов по выделению СДН из рассолов п/о Челекен /7-9/ показывает, что химические свойства СТЭ вряд ли резко отличны от совокупных свойств элементов — возможных аналогов. Поэтому заключение, что химические свойства СДН таковы, что ни в одном из описанных в настоящей работе экспериментов нам не удалось выделить его из рассола, представляется маловероятным. По-видимому, реальное содержание СДН в рассоле было таким, что объема переработанного в каждом отдельном опыте рассола было недостаточно для получения образцов с абсолютным содержанием СДН 10^{-9} г. Результаты измерений образцов на НД(I) не позволяют определить нижнюю границу концентрации СДН; верхний предел можно оценить равным $\approx 0,2$ распада/сутки м³, т.е. $\approx 5 \cdot 10^{-17}$ г/г. Встает вопрос: наблюдалась ли данная концентрация СДН в рассоле и ранее в период проведения первых экспериментов (1973-78 гг.) или следует предположить, что содержание СДН в рассоле в последние годы снизилось.

Предположение о снижении содержания СДН имеет определенные основания, так как геологическая обстановка в районе залегания рассолов в последние годы резко изменилась. Снизилась сейсмичность района, динамический уровень гидротерм уменьшился на 100 м, их самоизлив прекратился в 1978 г. На первый взгляд, это предположение не согласуется с устойчиво наблюдаемым высоким содержанием в рассоле тяжелых микроэлементов. Как видно из табл. I, исследованные нами рассолы скв. Э25, Э87 и Э111 по содержанию Pb, Zn, Cd и As практически не отличались от ранее изученных (Г16 и Г37 /7-9/). Выше отмечалось, что при выборе термальных рассолов п/ва Челекен в качестве объекта поиска СТЭ исходили из одинакового генезиса СТЭ и рудных компонентов в рассоле, а именно за счет поступления более глубоких термальных вод, мигрирующих по зонам разломов /6/.

Таблица 6

Состояние микроэлементов в рассоле

Элемент	Литературные данные		Настоящая работа	Методы определения	Состояние	Методы определения
	Состояние	Методы определения				
Au	-	-	-	Металлорганические соединения	Состояние	Экстракция, сорбция
Hg	$HgCl_2, HgCl_2, HgCl_4$	Бумажная хроматография /26/	-	Металлорганические соединения	Состояние	" - "
Tl	60% Tl (I) + 40% Tl (III)	Сорбция, соосаждение /25/	100% Tl (I)	-	-	Сорбция, экстракция, соосаждение, ультрафильтратия
Pb	$PbCl_2, PbCl_4$	Сорбция, диализ /23/	$PbCl_2, PbCl_4$	-	-	Сорбция, экстракция, ультрафильтратия
Bi	Na_2BiCl_5Br	Электрофорез на бумаге, сорбция	Не изучалось	-	-	-
At	-	-	$AtCl_2, At^0$ или $AtCl^0$	-	-	Экстракция, сорбция

Таблица 7

Результаты концентрирования микроэлементов

в/п	Метод концентрирования (вес образца)	Степень концентрирования [Me] образ.						Объем раствора эквивалент по содержанию Me образцу $HD(I), M$	
		Au*	Hg*	Cd	Tl	Pb	Bi*		At*
1	Соосаждение с гидроксидами Fe (III); Mn (IV); Fe (III) + Cu (II) (рН 6-8; $EM=0,15-1,0B$) (3-22кг)	-	-	10^2-10^3	10^2-10^3	10^2-10^3	10^2-10^3	10^2-10^3	10-15
2	Соосаждение с сульфидами (≈ 5 кг)	-	-	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	15
3	Цементация Al (2 кг)	-	-	-	-	$2 \cdot 10^4$	-	-	40
4	Упаривание Перенос соли $MeS - 6$ кг	-	-	$3 \cdot 10^3$	-	$3 \cdot 10^3$	-	-	20
5	Рана: MeS	-	-	-	-	$2 \cdot 10^3$	-	-	20
	ВНЕ.ЭДС-ЮП.АНС (по 6 кг)	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	-	-	10^3	10^3	10^3	6-20
6	ПВС-Г - (I кг)	10^4	10^4	-	-	10^4	-	-	10
	$MeS(0,4кг)$ смыв с 5 кг ПВС-Г	-	-	-	-	10^5	-	-	35
7	КУТ(0С-к ГО из 150кгКУТ) (5 кг)	-	-	-	-	-	-	-	15**
8	Экстракция ТВЭКС (10 кг)	10^3	10^3	-	-	10^3	-	10^3	10
9	Ультрафильтратия	-	-	-	-	-	-	-	20
8	Осаждение гидроксидов в условиях предварительного разрушения орг. примесей (10 кг)	-	-	-	10^3	10^3	-	-	10

*Данные по результатам модельных опытов.

**Объем рассчитан исходя из коэфф. конц. 100 /8/.

Таблица 8

Результаты измерений образцов на нейтронном детекторе

н/п	Образец	Время измерения час	Число событий с кратностью	
			2	3
1	Гидроксиды Fe (Ш) (рН 9, 22 кг)	204	12	-
2	Сульфиды Me (рН 2-6)	164	9	-
3	Цементация Al (2 кг)	284	18	-
4	Смыв с 10 кг Al (HCl) (сульфиды)	173	10	-
5	Смыв с 10 кг Al (HCl+Cl ₂) (сульфиды)	232	8	1
6	Сорбция ВП-1АП	102	5	-
7	Экстракция ТВЭК (10 кг)	116	6	-
8	Смыв с 150 кг КУГ (гидроксиды - 5 кг)	164	8	-
9	Смыв с 3 кг ПВС-Т (сульфиды + гидроксиды) 400 г	140	8	-
10	Сульфиды Me (кристаллизация)	170	9	-
11	Гидроксиды Fe (Ш) из рассола после разрушения коллоидов и орг. примесей	120	7	-
12	Ультрафильтрация (500 г)	175	9	-
13	Измерение фона	250	12	-

Однако позднее Дворовым /22/ на основании изучения геохимических особенностей региона было убедительно показано, что аномально высокое содержание *Pb, Zn, Cd, As* и *Tl* в рассолах достигается за счет выщелачивания сульфидных колматаций, образовавшихся в течение длительного времени в результате "деятельности" сульфат-редуцирующих бактерий. Отмеченное не исключает возможность частичного поступления этих элементов с летучими компонентами верхней мантии. Однако вклад "мантийной" составляющей в общее содержание элементов не является

определяющим. Аномально высокая концентрация тяжелых микроэлементов не может служить критерием "мантийности" челякенских гидротерм, и, следовательно, какие-либо корреляции между содержанием в рассоле *Pb, Zn, Cd, As, Tl* и СТЭ неправомерны. Таким образом, указанное выше равенство в концентрациях тяжелых микроэлементов в рассолах скв. Э25, Э111, Э87 и П16, П37 не противоречит предположению о снижении содержания в них СДН.

Однако, на наш взгляд, более вероятным представляется, что содержание СДН в рассоле и ранее не превышало значения 0,2 расп/сутки м³. Для обоснования этого еще раз проведем анализ результатов первого эксперимента /7/. Через 850 кг анионита было пропущено 2000 м³ рассола. При измерении 9 кг ионита на НД(0) за 88 суток зарегистрировано 42 имп. Далее 170 кг анионита обрабатывались последовательно растворами *HCl, HNO₃, CH₃COOH* и *NaOH*. Из суммы элюатов были осаждены гидроксиды (6 кг), активность спонтанного деления в которых составила 5 имп/сутки /39/. Авторы /40/ переработали 150 кг полученного в этом же опыте анионита. Десорбция проводилась 3н раствором *HNO₃* (1500 л). Элюат выпаривался и измерялся на НД(0): за 15 суток событий спонтанного деления не зарегистрировано, т.е. "смыть" СДН с ионита не удалось.

Результаты этих опытов хорошо объяснимы в предположении о нахождении СДН в рассоле (подобно *Au* и *Hg*) в виде металлорганических соединений. При обсуждении вопросов состояния микроэлементов в рассоле мы отмечали, что металлорганические соединения *Hg* и *Au* сорбируются анионитом с коэффициентом распределения $\gg 10^3$. Десорбция их возможна лишь при элюировании концентрированной *HNO₃* (окисление металлорганики) растворами органических кислот (муравьиной, уксусной) или растворами щелочей (*NaOH, KOH*). Указанное объясняет причины, практически, количественной десорбции СДН в случае 170 кг ионита и отрицательного результата при переработке 150 кг ионита.

Предполагая, что основной формой нахождения СДН в рассоле являются металлорганические соединения, можно достаточно уверенно оценить коэффициент его концентрирования анионитами равным $\approx 10^3$. Тогда измеряемый в первом опыте образец анионита (9 кг) будет эквивалентен не $\approx 1 \text{ м}^3$, как принималось ранее /7/, а $\approx 9 \text{ м}^3$ рассола, т.е. содержание СДН в 1 м^3 рассола составляет $\leq 0,2$ расп/сутки, что согласуется со значением, указанным нами выше.

Предположение о нахождении СДН в виде металлорганических соединений не противоречит и результатам других ранее выполненных экспериментов. Следует выделить работу /8/, в которой было показано, что СДН приблизительно в одинаковой степени сорбируется как анионитами, так и катионитами, что характерно для металлорганических соединений. Получает объяснение и отрицательный результат проведенного нами опыта по экспонированию 150 кг катионита КУ1, так как для последующей десорбции использовался Zn раствор НСЕ.

Отметим, что результаты измерений образцов ионитов, экспонированных в первом опыте, являются наиболее статистически значимыми (42 имп/88 суток). В ряде других опытов, в том числе по извлечению СДН из 1 м^3 (осаждение гидроксидов Fe (III), pH 6, $E_n = 0,24 \text{ В}$ /8/), из 3 м^3 (выпаривание /9/), длительность измерений полученных образцов на НД(0) и число зарегистрированных при этом событий спонтанного деления были существенно ниже, что соответственно привело к увеличению ошибки в определении содержания СДН. Так, по данным /8/ содержание СДН в 1 м^3 равно $1,1 \pm 0,8$ расп/сутки, а в образце гидроксида Mn, выделенного из продуктов упаривания 3 м^3 рассола, $- 1,5 \pm 0,6$, т.е. нижние пределы этих результатов близки к указанному выше значению $0,2$ расп/сутки м^3 .

Таким образом, предположение о нахождении СДН в рассоле в виде металлорганических соединений и его содержания, равном

$\sim 0,2$ расп/сутки м^3 , имеет достаточно веские основания для применения его в качестве рабочей гипотезы. Представляется необходимым проведение масштабных опытов по выделению металлорганических соединений из рассола. Одним из таких опытов может явиться сорбция на анионите в условиях, близких к реализованным в первом эксперименте, т.е. экспонирование ≈ 200 кг ионита с нагрузкой $\approx 1 \text{ м}^3$ рассола на 1 кг сорбента с последующей десорбцией растворами органических кислот или щелочей.

В заключение считаем необходимым еще раз подчеркнуть, что несмотря на малую вероятность существования СТЭ в природе, продолжение этих исследований представляется необходимым. Авторами работ /1-5,7-9,39/ показано, что наблюдаемая в метеоритах и образцах, полученных ранее при переработке рассолов п/о Челекен, активность спонтанного деления не может быть объяснена ни аппаратным фоном, ни примесью техногенных спонтанно делящихся нуклидов. Таким образом, альтернативой СТЭ является отнесение обнаруженного в цитируемых работах нуклида к неизвестному спонтанно делящемуся изотопу какого-либо из известных элементов. Возможно, что на это указывает и установленное для СДН относительно низкое значение \downarrow (среднее число нейтронов на акт деления) /1-3/. Выделение и идентификация спонтанно делящегося нуклида и сегодня остается актуальной задачей для ядерной физики и радиохимии.

Авторы благодарны П.А.Бродскому, Г.М.Тер-Акопяну, В.Б.Валлинскому, В.С.Короткину, Б.А.Айвазову, Т.П.Дробиной, Е.Л.Куравлевой, С.Х.Гаврилову, Е.Г.Шелухиной за помощь в проведении настоящей работы и обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Plerov G.N. JINR, E7-87-512, Dubna, 1987.
2. Plerov G.N. Ter-Akopian G.M. Rep.Prog.Phys., 1983, N46, p.817.

3. Flerov G.N. In: Proc. Int. Conf. on Nuclear Physics, Florence, 1983. P. Blasi and R.A. Ricci (Eds.). Tipografia Compositori, Bologna, 1984, vol.2, p.365.
4. Флеров Г.Н. и др. ОИЯИ, Р7-82-58, Дубна, 1982.
5. Flerov G.N., Ter-Akopian G.M. Pure and Appl. Chem., 1981, No.53, p.909.
6. Чубурков Ю.Т., Лебедев Л.М. ОИЯИ, Р13-7249, Дубна, 1973.
7. Flerov G.N. et al. Z.Phys., 1979, No. A292, p.43.
8. Чубурков Ю.Т., Попеко А.Г., Скобелев Н.К. ОИЯИ, Р6-85-873, Дубна, 1985.
9. Адамек А. и др. ОИЯИ, Р12-83-66, Дубна, 1983.
10. Fricke B. Structure and Bonding, 1975, v.21, p.89.
11. Keller O.L. et al. J.Phys.Chem., 1973, v.77, p.1806.
12. Fricke B., Naber J.T. Actinides Rev., 1971, v.1, p.433.
13. Kratz I.V., Lillsenzin J.O., Seaborg G.T. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1974, v.10, p.951.
14. Pitzer K.S. J. Chem. Phys., 1975, v.63, p.1032.
15. Айхлер Б. ОИЯИ, Р12-7767, Дубна, 1974.
16. Keller O.L. et al. J. Phys. Chem., 1970, v.74, p.1127.
17. Hermann G. Nature, 1978, v.280, N 5723, p.543.
18. Jorgensen G.K., Haissinsky M. Radiochem. Radioanal. Letters, 1969, v.1, p.181.
19. Keller O.L., Nestor G.W., Fricke B. J.Phys.Chem., 1974, v.78, p.1945.
20. Grant I.P., Pyper N.C. Nature, 1977, v.265, p.215.
21. Waber I.T., Cromer D.T., Libermann D. J.Chem.Phys., 1969, v.51, p.664.
22. Дворов В.И. Термальные воды Челекена и геохимические особенности их формирования. М., Наука, 1975.
23. Лебедев Л.М., Никитина И.В. Челекенская рудообразующая структура. М., Недра, 1983.

24. Чубурков Ю.Т. и др. ОИЯИ, Р13-7363, Дубна, 1973.
25. Адамек А., Чубурков Ю.Т. ОИЯИ, Р12-80-336, Дубна, 1980.
26. Чубурков Ю.Т. и др. ОИЯИ, Р12-82-580, Дубна, 1982.
27. Поляков Е.В., Бетенеков Н.Д. Радиохимия, 1983, т.25, в.3, с.379.
28. Шижкин С.В., Дмитриев С.Н. ОИЯИ, I2-87-2I2, Дубна, 1987.
29. Золотов Ю.А. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М., Наука, 1973.
30. Пешивецкий Б.Н. и др. Ж.неорган.химии, 1963, № 8, в.4.
31. Поляков Е.В., Нистель И.Г. Радиохимия, 1984, т.26, в.5, с.604.
32. Барс Е.А., Коган С.С. Методическое руководство по исследованию органических веществ подземных вод нефтегазоносных областей. М., "Недра", 1979.
33. Ломоносов И.С., Гапон А.Е., Дмитриев С.Н. и др. Сов.геология, 1986, в.8, с.86.
34. Халкин В.А. и др. ОИЯИ, Р6-10725, Дубна, 1977.
35. Appelman E.H. Phys.Chem., 1961, v.65, p.325.
36. Аммилогова Н.И. Радиохимия полония. М., Атомиздат, 1976.
37. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М., Химия, 1982, с.288.
38. Брухертзайфер Х. и др. ОИЯИ, I2-80-147, Дубна, 1980.
39. Короткин Ю.С. и др. ОИЯИ, Р12-82-529, Дубна, 1982.
40. Мелихов И.В., Меркулова М.С. Сокристаллизация. М., Химия, 1975, с.280.
41. Чубурков Ю.Т. и др. ОИЯИ, Р13-7363, Дубна, 1973.
42. Парамонова В.И. и др. Тезисы докладов XII Менделеевского съезда. М., Наука, 1981, т.1, с.197-198.
43. Парамонова В.И. и др. Радиохимия, 1987, т.29, с.198.

Рукопись поступила в издательский отдел
26 апреля 1988 года.