

4-818

117/2-74



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P13 - 7363

Ю.Т.Чубурков, О.Д.Маслов, Л.М.Лебедев,  
В.В.Шаталов, В.Ю.Смирнов, И.И.Чубуркова,  
Д.В.Петров, А.И.Македонская

ПОИСК СПОНТАННО ДЕЛЯЩИХСЯ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ  
В ТЕРМАЛЬНЫХ РАССОЛАХ  
ПОЛУОСТРОВА ЧЕЛЕКЕН

1973

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

P13 - 7363

Ю.Т.Чубурков, О.Д.Маслов, Л.М.Лебедев,  
В.В.Шаталов, В.Ю.Смирнов, И.И.Чубуркова,  
Д.В.Петров, А.И.Македонская

ПОИСК СПОНТАННО ДЕЛЯЩИХСЯ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ  
В ТЕРМАЛЬНЫХ РАССОЛАХ  
ПОЛУОСТРОВА ЧЕЛЕКЕН

Направлено в журнал "Радиохимия"

Объединенный институт  
ядерных исследований  
БИБЛИОТЕКА

Ранее было показано <sup>/1/</sup>, что район Южного Каспия и, в частности, гидротермы п/о Челекен, представляют определенный интерес для поисков сверхтяжелых элементов с  $Z = 112-115$ . Хлоридные натриево-кальциевые воды на Челекене обогащаются рудными компонентами в результате поступления более глубоких термальных вод, мигрирующих по зонам разломов <sup>/2/</sup>. Челекенские воды обогащены сравнительно легколетучими металлами, такими как кадмий, таллий, свинец и др. /см. таблицу 1/. Сверхтяжелые гомологи тяжелых элементов, как предполагается, <sup>/1/</sup> должны обладать повышенной летучестью. Следовательно, они должны также поступать из горячих глубин Земли в водоносные горизонты в местах, приуроченных к нарушениям земной коры.

#### *Исследование природных осадков из гидротерм*

Первая экспериментальная попытка поиска долгоживущего спонтанно делящегося изотопа сверхтяжелого элемента в водах п/о Челекен была предпринята в 1970 году. С этой целью был отобран металлический свинец, который выделяется /видимо, за счет внутреннего электролиза/ на стенках железных труб челекенских скважин. По имеющимся представлениям, 114 элемент /эка-свинец/ должен выделяться вместе со свинцом. Перед постановкой на счетчик спонтанного деления свинец был проанализирован на содержание урана <sup>/3/</sup>. /Из всех известных природных радиоактивных изотопов лишь <sup>238</sup>U испытывает спонтанное деление/. Концентрация урана в свинце

оказалась достаточно низкой  $1,5 \cdot 10^{-7}$  г/г/, что позволило проводить измерения на счетчике осколков спонтанного деления. Результаты измерения свинца на пропорциональных счетчиках /ПС/<sup>4/</sup> представлены в таблице 2. Для сравнения в скобках приведено число импульсов спонтанного деления урана, вычисленное с учетом концентрации урана, эффективности счетчика, веса образца и времени его измерения. Зарегистрированный эффект нельзя объяснить спонтанным делением урана. Однако не исключено, что он обусловлен вынужденным делением свинца под действием космических лучей <sup>5/</sup>.

Далее исследовались образцы с повышенной концентрацией таллия /113 элемент должен быть экзоталлием/. На Челекене было взято два образца с содержанием около одного процента таллия. Один из них представлял осадок сульфидов железа из скважины, воды которой сильно насыщены сероводородом. Результаты спектрального анализа осадка даны в таблице 1. Свинец в данных условиях /4,5 М по хлор-иону/ не переходил в осадок, а таллий практически полностью выделялся из рассола, где его концентрация составляла 0,2 мг/л. Другой образец был пиритом с возвышенности Чохрак. По составу этот минерал близок к осадку сульфидов железа из скважины. Образцы измерялись на ПС. Сульфиды железа измерялись дважды. Первый раз бетонная защита счетчика составляла 0,4 м, второй - 2,0 м. При этом ядерноактивная компонента космических лучей была снижена приблизительно в 20 раз. Результаты измерений даны в таблице 2. Учитывая, что разница счета с дополнительной защитой и без нее незначительна /в образцах практически нет тяжелых металлов/, а также то, что составы этих образцов близки между собой, результаты всех измерений суммированы. Всего зарегистрировано 17 импульсов за 374 суток. Уран мог дать за это время приблизительно один импульс. Фон установки, как видно по данным пятой строки таблицы 2, составляет значительно меньшую величину.

Сульфиды железа из скважины выдерживались также в детекторе мгновенных нейтронов /ДН/<sup>5/</sup>/см. таблицу 2/. В течение 34 суток было получено шесть импульсов.

Таблица 1.

Содержание элементов по данным спектрального анализа.

Вода		Осадок сульфидов железа		Насыщенная смола (анионит)	
элемент	содержание (рН=6) мг/л	элемент	содержание (%) наши данные	элемент	содержание (%) наши данные
Na	$6,73 \cdot 10^4$	Na <sub>2</sub> O	1,5	Be	2
Mg	$3,5 \cdot 10^3$	MgO	0,2	B <sub>2</sub> O	1
K	$3,9 \cdot 10^2$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	Na <sub>2</sub> O	2
Ca	$2,1 \cdot 10^4$	Ca	0,32	MgO	2
Mn	38,8	V	-	Ti	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Fe	9,4	Ti	0,001	CaO	4
Ni	0,3	Cr	0,001	MnO	$2 \cdot 10^{-2}$
Cu	8,3	Mn	0,1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20
Zn	2,5	Fe	осн.	Cu	$7 \cdot 10^{-4}$
As	0,03	Co	0,003	Zn	0,22
Rb	0,2	Cu	0,0005	Ag	$1 \cdot 10^{-4}$
Sr	$8,63 \cdot 10^2$	As	0,5	Sn	$5 \cdot 10^{-4}$
Cd	1,0	Zr	0,01	Pb	$8 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} \times$
Cs	-	Mo	0,0001	Te	$5 \cdot 10^{-4} \times$
Te	(0,2)	Ag	0,0003	U	$3 \cdot 10^{-6} \times$
Pb	(1)	Cd	-	Сумма	12
U	$2 \cdot 10^{-3} \times$	Sn	0,0003		
Cl	$1,48 \cdot 10^5$	Sb	0,007		
Br	$6,46 \cdot 10^2$	Pt	-		
J	25,4	Te	1		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$4,74 \cdot 10^2$	Pb	0,15		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	34,0	U	$1,5 \cdot 10^{-5}$		
H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	109,0				
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,1				

в скобках  
наши  
данные

x) Активационный анализ

Таблица 2.

Результаты измерения образцов с п/о Челекен на пропорциональных счетчиках (ПС) и детекторах нейтронов (ДН).

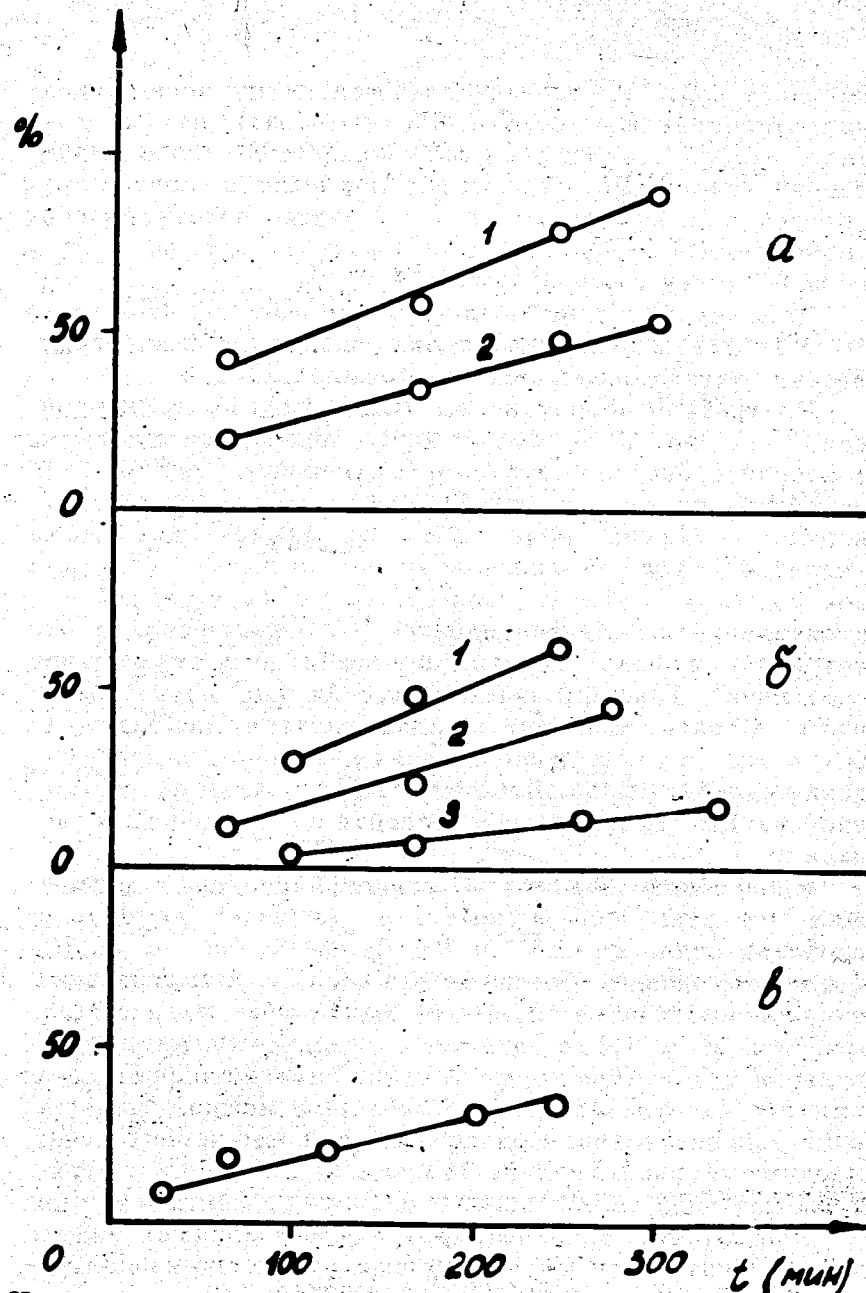
Образцы	конц. U (г/г)	Эффективность счетчиков по урану:	
		ПС = 50%, ПС = 60 г,	ДН = 7% ДН = 10 <sup>4</sup> г
		Вес образцов	
		ПС = 60 г, ДН = 10 <sup>4</sup> г	
		ПС	
		ДН	
		ИМП сут.	(имп.от U)
		ИМП сут.	(имп.от U)
Свинец	1,5 · 10 <sup>-7</sup>	2/18	(0,04)
Сульфиды	2 · 10 <sup>-7</sup>	12/207	(0,6)
		2/100 <sup>x</sup>	(0,3)
Пирит	1 · 10 <sup>-7</sup>	3/67	(0,1)
Насыщенная смола	3 · 10 <sup>-8</sup>	-	7/84 (0,8)
Сухой остаток эльвата	5 · 10 <sup>-7</sup>	3/740	(3)
			0/15 (2,5)

x) Измерение на ПС с защитой 2,0 м бетона.

За то же время содержащийся в образце уран мог дать лишь около двух импульсов.

Попытка химического обогащения. Осадок сульфидов железа подвергался химической переработке с целью выделения искомого излучателя. Переработано всего 2,4 кг этого осадка.

Первая порция весом 1200 г медленно без нагрева растворялась в концентрированной соляной кислоте. Получено 3 литра раствора 1N по HCl. Были выполнены модельные опыты по выделению таллия, свинца, висмута цементацией на алюминиевую 50-микронную фольгу из полученного раствора. На рис. 1 показаны результаты модельных экспериментов. Присутствие фтор-иона повышает выход этих элементов при цементации на алюминий. Затем к трем литрам раствора был добавлен NaF /10 мг/л/, после чего раствор выдерживался в



Цементация свинца, таллия и висмута на алюминий из 1N HCl : а/ <sup>210</sup>Pb 1 - 10 мг/мл NaF ; 2 - без NaF ; б/ <sup>204</sup>Tl 1 - 20 мг/мл NaF ; 2 - 10 мг/мл NaF ; 3 - без NaF . в/ <sup>207</sup>Bi 7 мг/мл NaF , без NaF осаждение не идет.

контакте с  $0,5 \text{ м}^2$  алюминиевой фольги при перемешивании. Алюминиевая фольга обсчитывалась на ПС /см. табл. 3/. Из оставшегося раствора выделялся металлический теллур. Для этого в раствор было добавлено 50 г теллура в качестве носителя и путем восстановления газообразным  $\text{SO}_2$  осаждался металлический теллур, который затем измерялся /см. табл. 3/.

Ко второй порции осадка весом 500 г добавлялось 10 г лантана, после растворения осадка в царской водке фторид лантана осаждался и помещался в ПС.

Из третьей порции весом 700 г были выделены свинец и таллий, а затем металлы, образующие сульфиды в кислой среде. Для этого до растворения к осадку было добавлено по 10 г свинца, таллия и меди. Осадок растворялся в царской водке. Раствор нагревался с серной кислотой до удаления следов азотной кислоты, затем осадок сульфата отфильтровывался. В растворе таллий восстанавливался гидразингидратом до одновалентного состояния /железо при этом переходит в двухвалентное состояние/. Таллий в виде иодида осаждался иодистым калием. После отделения осадка раствор доводился до  $0,1 \text{ N}$  по  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и насыщался сероводородом для осаждения сульфида меди. Все выделенные осадки обсчитывались на ПС. Результаты измерений представлены в таблице 3.

Проведенное химическое фракционирование нацеливалось на извлечение элементов, имеющих химические свойства аналогов  $\text{La}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Po}$ ,  $\text{At}$ . При этом коэффициент обогащения во всех операциях выделения указанных выше элементов был больше 10, а ожидаемый при этом эффект должен составить минимум 1 импульс в сутки. Однако за 70 суток зарегистрирован один импульс на сульфате свинца, который можно отнести за счет деления свинца под действием космических лучей, и один импульс в течение 34 суток на алюминии. Остальные фракции также положительного эффекта не дали.

Если эффект, зарегистрированный в осадках скважины, принадлежит сверхтяжелому элементу, то его концентрация будет равна  $2 \cdot 10^{-13}$  -  $2 \cdot 10^{-12}$  г/г для периодов полураспада  $10^9$  -  $10^8$  лет. Предполагаемая строгая

Таблица 3.

Результаты измерения продуктов переработки сульфидов железа из скважины на ПС.

Образец	Вес измеряемого образца в г	(г/г) $\bar{U}$	Число импульсов	Время измерения в сутках
1. Цементация на $\text{Al}$	-	-	I	34
2. Фториды лантана	10	$10^{-7}$	-	14
3. Сульфат свинца	10	$10^{-7}$	I	70
4. Иодид таллия	30	$10^{-7}$	-	20
5. Сульфиды металлов из кислого раствора	30	$10^{-7}$	-	20
6. Металлический теллур	50	-	-	15
7. Нерастворимый остаток от обработки сульфидов железа из конц. $\text{HCl}$	60	$5 \cdot 10^{-7}$	-	29

Таблица 4.

№ колонки	Вес смолы	Объем пропущенной воды (л $\times 10^{-4}$ )	Содержание $\text{Pb}$ (г/г $\times 10^5$ )
1 катионит	10 кг	6	1
2 катионит	10 кг	8	9
3 амфалит	10 кг	7	17
4 анионит	10 кг	10	3
5 анионит	10 кг	9	4,5

периодичность химических свойств элементов, на основе которой были предсказаны химические свойства гомологов указанных выше элементов, на самом деле к концу седьмого периода системы элементов довольно сильно "размывается". И надежда на то, что сверхтяжелый элемент будет изоморфен с одним из выделяемых элементов и способен давать смешанные кристаллы в данных условиях, может оказаться тщетной. Концентрация на уровне  $10^{-12}$  г/г может быть меньше, чем нижняя граница смешивания, необходимая для соосаждения. В дальнейших работах, связанных с поиском тяжелых элементов, нужно учитывать это обстоятельство.

### Ионообменная сорбция металлов

В литературе /6/ описываются опыты по определению комплексных форм двух металлов свинца и цинка в гидро-термах Челекена. Показано, что в челекенской воде, отобранной в устьях скважин, практически весь свинец находится в форме отрицательно заряженных комплексов, хорошо сорбирующихся на анионите. Келлер /7/ указывает на возможность повышенной устойчивости хлорных комплексов и эка-свинца.

Нами были проведены дополнительные опыты с челекенской водой. Вода фильтровалась последовательно через фильтры различной пористости и затем через смолу /анионит/.

Характеристика фильтров

№№ пп	Фильтр	Размер пор (см)
1.	Бумажный фильтр	$3,5 \cdot 10^{-3}$
2.	Микробиологический фильтр 3	$5 \cdot 10^{-5}$
3.	Калька	$2,5 \cdot 10^{-7}$
4.	Целлофан	$1 \cdot 10^{-7}$

В воду за 20 часов до опыта вводился радиоактивный изотоп свинца ( $^{203}\text{Pb}$ ). Вода предварительно подогревалась до  $70^\circ\text{C}$ , скорость ее пропускания через смолу не превышала  $1 \text{ мл/см}^2 \text{ мин}$ . По результатам измерения видно, что свинец в воде находится в основном /90%/ в молекулярном состоянии. Замечено, что несмотря на большое количество солей других металлов /50 мг/л/, которые могут сорбироваться на смоле, степень извлечения свинца смолой практически не меняется с увеличением объема пропущенного раствора, и составляет 10%/табл.5/.

В 1971 году от Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ была организована экспедиция на полуостров Челекен с целью проведения эксперимента по сорбции из подземных рассолов тяжелых металлов и их гипотетических сверхтяжелых гомологов на ионообменные смолы. Вода /см. таблицу 1/ бралась с глубины 1500 м и пропусклась через сорбент, загруженный в колонку с диаметром /Д/ 1,5 м и высотой 2 м. Скорость пропускания рассола составляла  $1,5 \text{ мл/см}^2 \text{ мин}$ ., за 40 суток было пропущено  $2 \cdot 10^3 \text{ м}^3$  воды.

Кроме того, в малых / Д=0,2 м/ колонках было загружено по десять килограммов различных смол, через которые также пропусклась вода из скважины /см. таблицу 4/.

Насыщенная смола /см. таблицу 1/ была помещена в ДН. Результаты измерений даны в таблице 2. В течение 84 суток измерений зарегистрировано всего 7 импульсов. Деление урана могло дать не больше одного импульса. Абсолютная величина эффекта слишком мала, чтобы на его основе делать серьезные выводы. Однако насыщенная смола представляет определенный интерес для дальнейших исследований, т.к., возможно, на  $10^6$  г смолы сорбировано  $2 \cdot 10^{-8}$  г -  $2 \cdot 10^{-7}$  г неизвестного спонтанно делящегося излучателя.

Была предпринята попытка десорбции тяжелых металлов и их сверхтяжелых аналогов из смолы. Смола /150 кг/ предварительно отмывалась от маточного раствора 700 л дистиллированной воды. Элюирование проводилось тремя порциями 2,5N азотной кислоты по 500 л. Элюат затем выпаривался и измерялся на ПС и ДН

Таблица 5

Распределение свинца ( $^{203}\text{Pb}$ ) в опытах

Эксперимент п/№	Объем раствора, мл	Навеска смолы (анионит), г	Распределение свинца в % на фильтрах на смоле				
			1	2	3	4	
1*	1000	3,4	9,6	1,0	0,6	0	10
2	50	2,0	5,0	0	0,50	0,6	10
3	25	2,6	8,6	0,97	0,53	0	12,6

\* Распределение свинца определялось активационным анализом.

/см. табл. 2/. Концентрация свинца в солях подземного рассола, на смоле и в сухом остатке элюата равна  $4 \cdot 10^{-6}$  г/г,  $8 \cdot 10^{-5}$  г/г и  $3 \cdot 10^{-4}$  г/г, соответственно. Видно, что при сорбции на смолу концентрация свинца возрастает в 50 раз по сравнению с исходной концентрацией в воде. Таллий в элюате не обнаружен. При десорбции концентрация свинца в сухом остатке возрастает еще приблизительно в 4 раза. Однако, несмотря на полученное обогащение по свинцу, измерения на ПС и ДН этого осадка не дали положительных результатов. Зарегистрированные импульсы могут быть объяснены делением содержащегося в нем урана. Отрицательный результат опыта может свидетельствовать о недостаточном количестве элюата /4 свободных объема колонки/, которое мы смогли использовать при десорбции. К сожалению, нельзя предсказать точно, до каких размеров необходимо увеличивать объем элюата для полной десорбции следовых количеств  $/3 \cdot 10^{-14}$  г/г -  $3 \cdot 10^{-13}$  г/г/ сверхтяжелого элемента.

Видимо, необходимо искать другой метод отделения сорбата от смолы. Предварительные опыты по сжиганию этой смолы показали, что на 100 г смолы получается 10 г золы /окислы сорбированных металлов/, 50 мл воды и окись углерода. Если газообразные продукты сгорания пропускать через высокотемпературный фильтр /выше  $100^\circ\text{C}$ /, затем через конденсатор для сбора воды, то получится замкнутый цикл. Коэффициент обогащения в золе может составлять около 10, а в летучих фракциях значительно больше.

#### Продолжение поиска

Результаты измерений, приведенные в таблице 2, из-за низкого абсолютного значения не позволяют сделать однозначного вывода о присутствии сверхтяжелого элемента в подземных водах Челекена. Однако они показывают, что наблюдаемый эффект не объясняется спонтанным делением U. Опыты по исследованию гидротерм Челекена, видимо, целесообразно продолжить. С одной стороны, имеют определенный смысл дальнейшие измерения отоб-



ранных образцов с целью увеличения статистической точности этих измерений. Целесообразно измерять и другие смолы, использованные на Челекене /см. таблицу 4/, т.к. в некоторых из них концентрация сорбированных металлов в несколько раз больше. Параллельно необходимо ставить опыты по выделению искомого излучателя из осадков и насыщенной смолы.

С другой стороны, отбор проб на гидротермах Челекена необходимо продолжить, т.к. отобранные нами до сих пор образцы отражают состав воды на устьях скважин. Есть основания /2/ полагать, что вода при подъеме из водоносного слоя к устью значительно обедняется относительно тяжелых металлов.

Интерес представляет анализ выделяющихся из воды газов, т.к. они могут содержать ртуть /8/ и, возможно, эка-ртуть.

#### Выводы

1. Отобран и измерен ряд образцов с полуострова Челекен. Зарегистрированные импульсы от осколков деления не могут быть объяснены спонтанным делением содержащегося в них урана.

2. Низкая абсолютная величина эффекта пока не позволяет сделать определенных выводов о природе излучателя.

3. Попытки химического извлечения искомого нуклида не дали положительных результатов.

4. Опыты необходимо продолжить.

В заключение считаем своим приятным долгом поблагодарить Г.Н.Флерова за постановку задачи и постоянный интерес к данной работе, Б.Н.Ласкорина - за постоянное внимание и интерес к работе, Г.М.Тер-Акопяна, И.Звару - за ценные замечания при ее обсуждении. Выражаем благодарность за оказанную помощь при проведении экспериментов: Х.А.Анаеву, В.Я.Выропаеву, Г.Н.Гончарову, В.Н.Донцову и В.В.Попову, а также А.Г.Попеко и Н.К.Скобелеву - за помощь в измерении образцов.

#### Литература

1. Ю.Т.Чубурков, Л.М.Лебедев. ОИЯИ, Р13-7249, Дубна, 1973.
2. Л.М.Лебедев. ДАН СССР, 183 /2/ 439 /1968/.
3. А.Капусцик, В.П.Перелыгин, С.П.Третьякова, И.В.Сви-дерский. ПТЭ, №1, 43 /1968/.
4. Г.Н.Флеров и др. ОИЯИ, Д6-4554, Дубна, 1969.
5. Г.М.Тер-Акопян и др. ОИЯИ, Р13-5381, Дубна, 1970.
6. Л.М.Лебедев, Н.Н.Баранова, И.Б.Никитина. Геохимия, № 7, 823 /1971/.
7. O.L.Keller et al., J.Phys.Chem., 74, 1127 (1970).
8. А.А.Садков. Геохимия ртуть. Труды института геологических наук, вып. 78, минералого-геологическая серия, № 17, стр. 92, 1946

Рукопись поступила в издательский отдел  
24 августа 1973 года.