



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P6-85-874

Ю.Т.Чубурков, А.Г.Попеко, Н.К.Скобелев

ПОПЫТКА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
НОВОГО ПРИРОДНОГО
СПОНТАННО ДЕЛЯЩЕГОСЯ НУКЛИДА
ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНОГО РАССОЛА
ПОЛУОСТРОВА ЧЕЛЕКЕН

Направлено в журнал "Радиохимия"

1985

В результате работ по поиску сверхтяжелых элементов /СТЭ с $Z = 108-117$ / в природе /см. обзоры^{1,2/} Г.Н.Флерова, Г.Херрманна и др./ в некоторых природных образцах был обнаружен новый, пока неидентифицированный спонтанно делящийся нуклид /НСДН/^{3-6/}.

Целью настоящих опытов, как и работ^{4,7/}, было концентрирование НСДН, обнаруженного^{3/} в геотермальных рассолах полуострова Челекен^{8/}.

Опыты выполнены в основном в 1977-78 гг. /постановка опытов и анализ результатов проводились Ю.Т.Чубурковым/. В экспериментах на Челекене использовали различные распространенные в радиохимии и аналитической химии способы извлечения микроэлементов из растворов. Конкретный набор изучаемых элементов определялся их концентрацией в исходном рассоле, а также чувствительностью аналитических методов, имевшихся в нашем распоряжении. С учетом предсказаний свойств СТЭ основное внимание было сосредоточено на благородных /платиновых/ и тяжелых металлах сульфидной группы.

Кроме того, анализировались природные неорганические коллекторы, отобранные на устьях скважин.

Уровень обогащения НСДН оказался недостаточным для осуществления идентификации его порядкового номера физическими методами. Однако используя полученные данные и результаты измерений активности спонтанного деления НСДН в различных концентратах, все же можно попытаться извлечь полезную информацию о некоторых химических свойствах НСДН.

1. ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И РЕЗУЛЬТАТЫ

а. Измеряемые величины

В наших опытах использовались следующие процессы: соосаждение с неорганическими коллекторами, ионный обмен на органических и неорганических сорбентах, а также восстановление металлами /Fe и Al/. Для сопоставления поведения в этих процессах разных элементов и НСДН определялись их коэффициенты обогащения, K_Z^T , под которыми понималось отношение весовых концентраций элемента /в единицах г на 1 г образца/ в твердой фазе /осадке, ионите и т.п./, C_Z^T и в исходном рассоле, C_Z^H . Здесь Z - символ элемента.

Значения C_Z^T для Fe, Cu, Zn, As, Ag, Au, Tl, Pb и Bi измеряли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа /РФА/ и /или/ нейтроноактивационного анализа /НАА/. Для НСДН ($Z=X$) коэффи-

циент обогащения оценивали на основании результатов измерений активности спонтанного деления его ядер, $A_{с.д.}$, в твердой и жидкой фазах:

$$K_X^T = \frac{A_{с.д.} \text{ 1 г тв. фазы}}{A_{с.д.} \text{ 1 г рассола}}$$

Измерения $A_{с.д.}$ выполнялись на пропорциональных счетчиках спонтанного деления /ПС/ /⁹/ измерения проводил Н.К. Скобелев/ и детекторах множественной эмиссии нейтронов /НД/ /⁹⁻¹¹/ измерения проводил А.Г. Попеко/. Максимальная площадь слоя вещества, измерявшегося на ПС /площадь электрода/, была равна 1,5 м², эффективная масса экспонированного образца могла достигать ~30 г. НД располагался в соляной шахте на глубине, соответствовавшей 1100 м водного эквивалента, и имел рабочий объем для загрузки измеряемого материала, равный 10 л.

По результатам более чем десятилетней эксплуатации ПС и НД имеют пренебрежимо малый собственный фон /⁹⁻¹¹/ . Возможный фон от спонтанного деления ²³⁸U /единственного известного природного спонтанно делящегося нуклида/ учитывался на основании результатов определения его концентрации в измеряемых образцах /НАА по ²³⁹Np: чувствительность 10⁻⁸ гг^{-1/12}, точность 30%; трековый метод /¹³/ . За исключением одного образца (ТНС-ZnS), C_U^T была не выше 1,5 · 10⁻⁷ г.г⁻¹, и скорость счета событий от спонтанного деления ядер ²³⁸U не превышала 15% от наблюдавшихся скоростей счета.

При пересчете скорости счета спонтанного деления, полученной при измерении образца на НД или ПС, в абсолютные значения $A_{с.д.}$ и C_X^T предполагалось, как обычно принято /⁴/, что НСДН распадается путем спонтанного деления с $T_{1/2} = 10^9$ лет и имеет параметры распределения нейтронов по множественности такие же, как ²⁵²Cf. Эффективность детектирования спонтанного деления НСДН и ²⁵²Cf (ϕ) принималась, если не оговорено особо, равной 0,3 и 0,6 для НД и ПС соответственно. Погрешность измерений оценивалась в соответствии со статистическим распределением Бесселя /доверительная вероятность равна 80%/ /¹⁴/ .

б. Характеристика рассола

Челекенский рассол /¹⁵/ характеризуется следующими средними показателями: удельный вес - 1,112 г.см⁻³; ионная сила $\mu \approx 6,0$ /минерализация равна 250 г.л⁻¹/; концентрация хлорид-ионов - 4,5 моль.л⁻¹, органических веществ - 8 мг.л⁻¹, взвесей - 150 мг.л⁻¹ pH = 6; Eh = 0,15 В /равновесный потенциал рассола относительно Pt(H₂) электрода/. В табл.1 даны средние значения C_Z^4 для ряда микроэлементов. Максимальный разброс C_Z^4 в период проведения экспериментов наблюдался* для Fe и не превышал фактора 2.

* В полевых условиях анализы на Fe, Cu, Cd, Tl и Pb выполнялись в 1971 г. - И.И. Чубуркова, в 1977-1978 - И.Б. Никитина.

Для НСДН по нашей оценке в рассоле $A_{с.д.} \approx /0,5 \div 3,0/ \text{ сут}^{-1} \text{ т}^{-1}$ /см. обсуждение результатов/. Отметим, что для получения K_X^T и C_X^4 использовали нижний предел $A_{с.д.} \geq 0,5 \text{ сут}^{-1} \text{ т}^{-1} /C_X^4 \geq 1 \cdot 10^{-16} \text{ г на г рассола или } \geq 4 \cdot 10^{-16} \text{ г.атом.л}^{-1} /$.

Исходный рассол отбирался на устьях скважин /Г-37, Г-16/, и из коллектора Челекенского химического завода /ЧХЗ/ /²²/, в который рассол поступал со скважин, приуроченных к глубинным разломам. Время, место и объем рассола или вес осадка, отобранного для опытов, указаны и в тексте и в таблицах. Содержание НСДН в рассоле несколько раз /1971, 1974, 1977 и 1978 гг./ проверяли с помощью его сорбции на анионообменной смоле ВП-3П одной и той же партии /см. табл.2/.

в. Соосаждение микроэлементов с гидроксидами металлов

В работах /^{7,16}/, в частности, показано, что НСДН при pH = 8-9 соосаждается с гидроксидами металлов из растворов с низким солевым фоном в присутствии KBrO₃ и из челекенского рассола при избытке KMnO₄. Изучение соосаждения НСДН с Fe(OH)₃ из рассола при pH ≥ 9 затруднено из-за большой концентрации в рассоле Ca и Mg /20 кг.т⁻¹/, которые при этом начинают переходить в осадок. К тому же уран, концентрация которого в рассоле $\approx 3 \text{ мг.т}^{-1}$, соосаждается с Mg(OH)₂ при столь высоких значениях pH /¹⁷/ . По этой причине представляет интерес осаждение гидроксидов металлов при pH < 8.

Известно /¹⁵/, что в рассоле на устье скважины только 10% Fe находится в состоянии окисления - d = 3. Ион Fe при pH = 6 гидролизует до Fe(OH)₃ и по мере коагуляции выпадает в осадок. В 1971 г. на устье скважины Г-37 /рассол содержал НСДН /³/ было отобрано 10 кг такого осадка. Масса рассола W, с которой было в контакте отобранное вещество в этом случае, точно не известна. Однако очевидно, что нижний предел W должен соответствовать наибольшему из экспериментально определенных K_{As}^T . В табл.1 /строка 5/ даны K_Z^T для этого осадка. Наибольшее значение $K_{As}^T = 10^5$. Если учесть, что степень соосаждения As могла быть меньше 100%, то для образца весом 10 кг $W \geq 10^3 \text{ т}$ рассола, в котором $A_{с.д.} 500 \text{ сут}^{-1}$. Однако при измерении на НД не было зарегистрировано за 5 сут ни одного импульса. Отсюда следует, что степень соосаждения НСДН с Fe(OH)₃ из рассола при Eh = 0,15 В и pH = 6 составляет < 0,2%.

Учитывая, что в работах /^{7,16}/ наблюдалось соосаждение НСДН с гидроксидами металлов в присутствии окислителей при высоких pH, мы предприняли попытку провести соосаждение НСДН с Fe(OH)₃ также в присутствии окислителя, но при pH = 6. Использовали O₂, чтобы, не меняя pH рассола, поднять значение Eh до 0,24 В. Порции рассола по 100 л /ЧХЗ, 1978 г./ в течение 24 ч насыщали

Условия опытов /1977-78 гг./ и значения K_Z^I и значения $K_Z^I = C_Z^I / C_Z^4$

Тв.фаза и место отбора рассола	Вес кг.	Eh, В рН	Эл-т C_Z^I г/г(а)	Fe	Cu	Zn	Ag	Hg	Au	Tl	Pb	Bi
ТНС - ZnS ЧХЗ	-	0,15 6,0	-	-	-	-	-	-	-	4.10 ³ (б)	3.10 ⁵ (б)	4.10 ³ (б) 1.10 ³ (б) 1.10 ⁴ (б)
ТНС - ZnS ЧХЗ	2,9	0,15 6,0	1.10 ³	-	-	-	-	-	-	3.10 ⁵	5.10 ³	1.10 ³
У-1 FeS	10,0	0,85 5,5	2.10 ⁴	-	2.10 ⁴	≥ 1.10 ⁴	-	-	-	4.10 ⁴	1.10 ³	1.10 ³
ZnS У-1 Р-152, Г-18	16,0	0,85 5,5	3.10 ³	1.10 ⁴	-	2.10 ⁴	≥ 5.10 ³	-	-	6.10 ⁴	-	-
Г-37 Fe(OH) ₃	10,0	0,15 6,0	-	6.10 ⁴	150	1.10 ⁵	-	-	-	1.10 ³	1.10 ³	1.10 ³
ЧХЗ + O ₂ Fe(OH) ₃	0,18	0,5 6,0	-	7.10 ⁴	170	6.10 ⁴	-	-	-	70	400	-
Осадок на Fe Р-152 и др.	20,0	0,15 6,0	-	-	3.10 ³	-	3.10 ³	≥ 1.10 ⁴	< 1.10 ⁶	-	4.10 ^{4*}	~ 1.10 ⁴
Осадок на Au ЧХЗ	2,0	0,15 6,0	-	-	3.10 ³	600	-	≥ 1.10 ³	< 1.10 ⁴	1.10 ³	3.10 ³	~ 2.10 ³

(а) CZ даны с точностью до фактора 2 /см. текст/.

(б) Кd получены в работе /19/ в статистических условиях.

(в) С_а оценено исходя из К_а и результатов эмиссионного спектрального анализа ZnS /ТНС/, для которого С_а ≤ 5 · 10⁻⁵ г.г.⁻¹.

(г) С_а по данным работы /31/ и С_В Au - по данным работы /28/.

* На глубине 1400 м, где образуется основная масса Pb, Ср_b = 25 мг.л.⁻¹ /15/.

Таблица 2

Результаты измерений А_{с.д.} в смоле ВП-ЗП /после пропускания челекенского рассола, Eh = 0,15 В, рН = 6/ и измерения фона

Дата и место отбора рассола, % скважины	Масса рассола, W, т/10 кг ВП-ЗП	Масса ВП-ЗП, кг	Время измер. сут.	Число зарегистрированных импульсов на НД	А _{с.д.} на 10 кг. ВП-ЗП (φ _х = 0,3) сут. ⁻¹
Май-июнь					
1971 (а)	22	5,6	60	6	1,0 ± 0,5*
Г-37		9,0	88	42	1,8 ± 0,4
		5,6	22	4	0,9 ± 0,6
1977 Г-16	I	5,6	15	4	1,4 ± 0,9
1977 Г-16	10	5,6	15	6	2,1 ± 1,1
1977 ЧХЗ, Г-16	100	5,6	25	8	1,8 ± 0,8
Май-июнь					
1978 ЧХЗ	22	5,6	7	3	2,4 ± 1,7
"чистая смола" (не использовалась в опыте)	-	5,6	16	0	
Смесь окислов	-	10	70	0	
Пустая установка	-	-	350	0	

(а) - условия опыта указаны в /3/. Измерения проводились соответственно в 1971, 1976 /4/ и 1979 годах.

* - изменение при φ_х = 0,18;

С_У - для смолы ВП-ЗП равна 3 · 10⁻⁸ г.г.⁻¹.

Для урана на НД φ_У = 0,07, т.е. фон от спонтанного деления ²³⁸U составляет ≤ 1%.

газообразным O₂ /15 см³с.⁻¹ /. Таким способом была переработана 1 т рассола и собрано ~18 г осадка.

При измерении А_{с.д.} полученного образца на НД за 9 сут было зарегистрировано 3 имп., т.е. А_{с.д.} = /1,1 ± 0,8/ сут.⁻¹.

Кроме того, 10 г этого вещества было нанесено на электрод ПС с рабочей площадью $\sim 1500 \text{ см}^2$, т.е. реально измеряемое количество вещества $\sim 3 \text{ г}$. Измерение длилось 204 сут, было зарегистрировано 13 имп. В пересчете на 18 г образца с учетом толщины слоя $A_{\text{с.д.}} = /0,7 \pm 0,3/ \text{ сут}^{-1}$.

г. Соосаждение микроэлемента с сульфидами Fe и Zn

Ранее^{19/} в лабораторных условиях изучалось распределение ряда микроэлементов (Ag, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi и Po) в системе рассол - тонкослойный неорганический сорбент /ТНС/. Последний представлял собой тонкий слой ZnS /25% по весу/ на гранулах целлюлозы. Значения коэффициента распределения - Kd для всех изученных микроэлементов оказались $\geq 10^3$ /см. табл.1, 1-я строка/.

В работе^{7/} было показано, что НСДН довольно полно соосаждается с сульфидами металлов. По результатам выполненного ранее^{3/} измерения $A_{\text{с.д.}}$ осадка FeS, выделившегося из рассола, степень соосаждения НСДН с FeS невелика. Поэтому нами была предпринята попытка уточнить поведение НСДН в системе рассол - сульфиды Fe и Zn.

Исходя из представлений осадочной хроматографии, используемых в работах^{18,19/}, следовало выбирать сульфиды, у которых отрицательный логарифм произведения растворимости $-\text{pKc}$ имеет относительно низкое значение. Для FeS и ZnS /вюрцит/ pKc равен 17,3 и 21,6 соответственно.

ТНС - ZnS весом 2,9 кг экспонировали в потоке рассола /1977 г., скважина Г-16/. Общая масса пропущенного рассола, $W = 15 \text{ т}$, время контакта рассола с сорбентом, $\Delta t = 10 \text{ мин}$. При этом K_Z^T для Cu, Tl и Pb имеют высокие значения /см. табл.1, строка 2/ и соответствуют данным работы^{19/}. Измерение образца на НД дало 12 имп. за 16,4 сут. ZnS/ТНС/ содержал $/6 \pm 2/ \cdot 10^{-6}$ г урана на г образца. Отсюда с учетом фона от спонтанного деления урана $/\phi_U = 0,07/$ $A_{\text{с.д.}} = /0 \pm 1,8/ \text{ сут}^{-1}$, и степень извлечения НСДН находится в интервале $/0 \pm 24/ \%$.

На НД измеряли также $A_{\text{с.д.}}$ 10 кг FeS /5 имп./28 сут/, отобранного /1977 г./ на скважине У-1. /Рассол скв.У-1 имел концентрацию $\text{H}_2\text{S} \approx 2,33 \text{ мг.л}^{-1}$, $E_{\text{H}} = 0,085 \text{ В}$ и $\text{pH} = 5,5^{15/}$. $A_{\text{с.д.}}$ этого осадка была $/0,6 \pm 0,4/ \text{ сут}^{-1}$. Пользуясь $K_{\text{Tl}}^T = 5 \cdot 10^4$ /см.табл.1, строка 3/ для оценки W , получаем, что степень соосаждения НСДН в этом случае не превышает 1%.

Эти результаты подтверждают предварительные данные о низкой степени соосаждения НСДН^{3/} с сульфидами металлов непосредственно из рассола. Одной из причин может быть весьма большая концентрация хлорид-ионов $/4,5 \text{ моль.л}^{-1}/$ в рассоле, т.к. для d- и p-элементов с увеличением Z предсказывается^{20/} увеличение устойчивости хлоридных /галогенидных/ комплексов.

д. Соосаждение микроэлементов с осадком BaSO₄

В работе^{21/} показано, что с BaSO₄, кроме Ra и Pb, соосаждаются /изоморфно/ тяжелые металлы с $n = 3$ или 4 и ионным радиусом $> 0,1 \text{ нм}$ и $Z > 56$ /в том числе и актиноиды, имеющие спонтанно делящиеся изотопы/. В этой связи было интересно измерить $A_{\text{с.д.}}$ осадка BaSO₄, оседающего из рассола на обсадной трубе скважины Г-39 /равновесные значения $C_{\text{Ba}}^{\text{ч}} = 5 \text{ мг.л}^{-1}$, $C_{\text{SO}_4}^{\text{ч}} = 149 \text{ мг.л}^{-1}$ ^{15/}/. По данным элементного анализа этого осадка K_Z^T для Sr, Ba и Pb равны соответственно $3 \cdot 10^2$, $1 \cdot 10^5$ и $1 \cdot 10^4$. В 1978 г. был отобран образец такого осадка и измерен на ПС /эффективно измеряемая масса осадка $\approx 30 \text{ г}$ /. В итоге имеем $A_{\text{с.д.}} < 0,015 \text{ сут}^{-1}$, $W \geq 3 \text{ т}$ степень соосаждения НСДН с BaSO₄ меньше 1%.

е. Восстановление микроэлементов на поверхности металлов Fe и Al

Оценочные значения концентрационного электродного потенциала E_{Z^{n+}/Z^0} с учетом комплексообразования с хлор-ионом, которые должны иметь место при контакте Fe и Al с потоком рассола/т.е. при постоянном значении их $C_Z^{\text{ч}}$ /, равны $-0,75 \text{ В}$ и $-1,7 \text{ В}$ соответственно. Эти значения перекрывают достаточно большой диапазон.

Нами было исследовано аморфное вещество*, извлеченное из скважин, приуроченных к разломам: P-152 и др. /см. табл.1, 7-я строка/. Это вещество высаживается^{15,22/} из рассола на железных обсадных трубах в основном в нижней части скважин, где $C_{\text{Pb}}^{\text{ч}} > 25 \text{ мг.л}^{-1}$ ^{15/}. При этом поверхность Fe не пассивируется полностью.

По содержанию Pb 1 г осадка эквивалентен $\sim 40 \text{ л}$ рассола $/C_{\text{Pb}}^{\text{ч}} = 25 \text{ мг.л}^{-1}/$. Вместе с Pb из этого объема рассола выделялась значительная часть Cu, Ag, Au и Bi и пренебрежимо малая доля Zn и Tl. Столь различное поведение элементов, по-видимому, обусловлено знаком разности $E_{Z^{n+}/Z^0} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}$. По оценке/с учетом комплексообразования/ Cu, As, Ag, Au, Pb и Bi имеют $E_{Z^{n+}/Z^0} > E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}$, а Zn и Tl имеют $E_{Z^{n+}/Z^0} < E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}$. Кроме того, например, Au и Bi, находящиеся в рассоле в довольно сложной форме^{19,23/}, все же полно выделяются из рассола на Fe. Следовательно, даже в случае элементов, образующих прочные комплексы, кинетический фактор в этом процессе не является определяющим.

При помещении 20 кг такого осадка / $W \geq 800 \text{ т}$ рассола/ на НД за 50 сут было зарегистрировано 9 имп. С учетом содержания урана в веществе $A_{\text{с.д.}} \leq 0,7 \text{ сут}^{-1}$. Так как степень извлечения НСДН была $\leq 2 \cdot 10^{-3} \%$, то, вероятно, НСДН имеет $E_{Z^{n+}/Z^0} \leq E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}$.

* 20 кг осадка любезно предоставлены нам Л.М.Лебедевым.

В работе /3/ получены предварительные указания на то, что НСДН извлекается из рассола металлическим Al, поэтому алюминий был использован в данной работе с целью извлечения НСДН из раствора. Поверхность Al стружки /-3 кг/ активировали /частично растворяли/ кислым раствором /H₂SO₄, pH = 2/ и затем через колонку с Al пропускали рассол /ЧХЗ, 1978 г., W = 20 т, Δt = 12 мин/. Со временем поверхность Al стружки покрывалась плотным осадком металлов, в котором были обнаружены Cu, Zn, Ag, Au, Tl, Pb и Bi /см. табл.1/. После опыта вес пассивированного Al был равен 2 кг. При измерении A_{с.д.} 1 кг этого образца на НД /φ_х = 0,4/ за 9 сут измерений было зарегистрировано 6 имп., A_{с.д.} = /2+1/ сут⁻¹.

По значению K_Z^T = 3 · 10³ (Cu, Pb и Bi) видно, что поверхность Al была в эффективном контакте с W ≥ 6 т рассола. Отсюда получается, что степень извлечения НСДН на Al, по-видимому, значительно больше, чем в случае Fe, что позволяет считать справедливым неравенство -0,75 < E_х^ч_{пт/х^о} > -1,7 В.

ж. Сорбция микроэлементов на ионообменных смолах

При попытках определения состояния НСДН в рассоле использовали сорбцию НСДН и других элементов из рассола на ионитах: ВП-1аП и АВ-17 /сильноосновные аниониты/, ВП-3П /слабоосновной анионит/, КУ-2 /сильнокислотный катионит/, КБ4-10П /слабокислотный катионит/.

Опыты проводили в динамических условиях. Колонки имели сечение 200 см², Δt выдерживалась в пределах /3÷20/ мин. Сорбция элементов изучалась при двух значениях pH = 6 и 2, а также четырех значениях E_h = 0,15 В; 0,4 В; 0,57 В и 1,0 В. Значения E_h = 0,4 В и pH = 2 получали при добавлении к исходному рассолу серной кислоты /1,5 мг - экв.л⁻¹/. Более высокие значения E_h достигали с помощью введения в подкисленный рассол соответствующего количества газообразного хлора.

В табл.2 сведены результаты измерений на НД A_{с.д.} порций смолы ВП-3П, экспонированной в разное время и в разных местах отбора рассола.

Видно, что A_{с.д.} всех измеренных порций смолы значимо не различается. Например, порции смолы /10 кг/, взятые из опыта 1971 г. /скв.Г-37/ и из опытов 1977-1978 гг. /скв.Г-16 и ЧХЗ/ имеют значения A_{с.д.} /см. табл.2/, равные /1,4+0,2/ сут⁻¹ и /1,9+0,4/ сут⁻¹ соответственно.

Условия и результаты опытов, выполненных на Челекене с разными марками ионитов, указаны в табл.3. Следует отметить, что средние значения A_{с.д.} анионитов и катионитов близки.

Таблица 3

Условия и результаты опытов с ионитами

Ионит	Тип, форма, вес, кг	ВП-3П 10	ВП-1аП 10	АВ-17 10	КБ4-10П 10	КУ-2 ^{xxx} 10
Рассол	E _h (В) (pH)	0,15; (6) 1977г ЧХЗ	0,57; (2)0,15(6)0,57; (2)0,4; (2) 1977г ЧХЗ 1978г ЧХЗ	0,4; (2) 1978г ЧХЗ	0,15(6) 1978г ЧХЗ	0,57(2)1,0(2) 1978г ЧХЗ 1978г ЧХЗ
	Дата и место отбора,	1977г ЧХЗ I-16	1977г ЧХЗ I-16	1978г ЧХЗ I-16	1978г ЧХЗ I-37	1978г ЧХЗ I-37
W (т)	I	10	100	14	10	10
	II	120	200	200	200	200
	III	140	200	200	200	200
	IV	380	300	300	300	300
	V	100*	80	80	80	80
Элемент	Fe	230	200	200	200	200
	Zn	-	200	200	200	200
	Pb	-	300	300	300	300
	Cd	-	100*	100*	100*	100*
	Hg	-	80	80	80	80
Скорость счета на НД 5,6кч смолы имп/сут	измер.	4 15	6 15	2 10	6 15	3 15
	имп/сут	52 ^{жж} 170	3 7	3 12	1 5	1 5
Среднее A _{с.д.} сут ⁻¹ на 10 кг						
I,5±0,3						
0,9±0,6						

ж - для Tl³⁺ и Tl⁺ соответственно /30/

жж - 42 имп. получено при измерении 9 кг ВП-3П, см. табл.2;

жжж - измеряемый вес ~ 9 кг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Содержание НСДН в рассоле

Используя результаты измерений $A_{с.д.}$ двух образцов: с одной стороны $Fe(OH)_3$ ($Eh = 0,24$ В), с другой - смоль ВП-ЗП, которые были в контакте лишь с 1 т рассола, $A_{с.д.}$ соответственно равны $/0,7 \pm 0,3/$ сут $^{-1}$ и $/1,4 \pm 0,9/$ сут $^{-1}$, можно видеть, что в рассоле в период проведения опытов $A_{с.д.} \geq 0,5$ сут $^{-1}$ т $^{-1}$. Это значение нижнего предела $A_{с.д.}$ 1 т рассола использовали для оценки верхних пределов K_X^T , помещенных в табл.4. Там же для сравнения даны отношения K_X^T к наибольшему значению $K_X^T(\max)$, полученному при соосаждении НСДН с $Fe(OH)_3$ при $Eh = 0,24$ В.

Труднее оценить возможное значение верхнего предела $A_{с.д.}$ 1 т рассола. Ранее ^{4,7,16,28} из общих соображений по результатам измерений $A_{с.д.}$ лишь ВП-ЗП /см. работу ³/ было принято, что в рассоле $A_{с.д.} /1-2/$ сут $^{-1}$ т $^{-1}$. В настоящих опытах на НД измерена $A_{с.д.}$ как на анионитах, так и на катионитах, через которые пропускался рассол /см. табл.3/. Сумма средних $A_{с.д.}$ 10 кг анионитов и катионитов при $W \geq 1$ т равна $/2,4 \pm 0,7/$ сут $^{-1}$. Отсюда, по-видимому, $A_{с.д.}$ заряженных форм НСДН в рассоле не превышает 3 сут $^{-1}$ т $^{-1}$, т.к. суммарно извлеченное /анионитами и катионитами/ количество для всех изученных микроэлементов превышает их содержание в 1 т рассола.

Упомянем, что в работе ³ в рассоле обнаружена дисперсная твердая фаза с размером частиц $\geq 3 \cdot 10^{-7}$ см, содержащих Рb. В работе ¹⁵ наблюдали, что в пробе подкисленного рассола значение $S_{Рb}^4$ /определяемое полярографически/ растет со временем. Это можно объяснить постепенным растворением твердых частиц. Поэтому большие амплитуды /на порядок величины и более/ колебаний $S_{Рb}^4$ на устьях скважин в конечном счете могут быть обусловлены восстановлением ²² ионов Pb^{2+} на обсадных трубах и попаданием частиц в анализируемую пробу. Поэтому можно ожидать, что для НСДН S_X^4 , как и S_{Zn}^4 и S_{Tl}^4 , остается со временем сравнительно постоянным, т.к. НСДН, подобно Zn и Tl, имеет низкую степень извлечения на Fe из рассола вместе с металлическим осадком Рb /см. табл.2/.

По-видимому, подобно Рb, элементы Cu, Ag, Au и Bi имеют на глубине большую концентрацию, чем на устьях скважин.

2. Поведение НСДН в изучаемых процессах

Однозначные выводы о порядковом номере НСДН сделать лишь на основе результатов наших опытов и работ ^{3,4,7,16,24-28} не представляется возможным. Более того, вряд ли пока возможна идентификация НСДН на основе его химических свойств, если он принадлежит к СТЭ, так как точное предсказание химических свойств отдельных СТЭ затруднено из-за релятивистского эффекта ²⁰ и, видимо, является делом будущего.

Таблица 4

Данные, полученные для НСДН

№ п/п	Образец	$A_{с.д.}$ сут $^{-1}$ г $^{-1}$	K_X^T	$K_X^T / K_X^T(\max)$
1.	Рассол	$(0,5 \pm 3,0) \cdot 10^{-6}$	-	-
2.	ТНС (ZnS)	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$	≤ 210	$\leq 2,6 \cdot 10^{-3}$
3.	FeS	$(0,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	140	$(1,1 \pm 0) \cdot 10^{-3}$
4.	Гидроксид Fe ($Eh = 0,15В$)	$< 7 \cdot 10^{-5}$	< 130	$< 1,2 \cdot 10^{-3}$
5.	Гидроксид Fe ($Eh = 0,24В$)	$(3,9 \pm 1,3) \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^4$	1
6.	Осадок на Fe	$(2,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-5}$	78	$(6,9 \pm 4,1) \cdot 10^{-4}$
7.	Осадок на Al	$(1,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^3$	$(4,9 \pm 3,3) \cdot 10^{-2}$
8.	Аниониты	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	360	$(3,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$
9.	Катиониты	$(0,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	300	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$

* - не зарегистрировано ни одного импульса /предел вычислен для 1 импульса за время измерения/;

** - $K_X^T / K_X^T(\max) = A_{с.д.}$ сут $^{-1}$ г $^{-1}$ / $(3,9 \pm 1,3) \cdot 10^{-2}$ сут $^{-1}$ г $^{-1}$.

Однако на основе полученных экспериментальных данных можно попытаться сделать некоторые частные выводы о химическом характере НСДН. Так, например, результаты наших опытов в согласии с данными работ /3,4,7,16,24-26/ показывают, что НСДН нельзя отнести к изотопам трех- и четырехвалентных актиноидов. В частности, результаты измерений $A_{с.д.}$ осадка $BaSO_4$ означают, что активность спонтанного деления, например, ^{242}Pu , $^{244-248}Cm$ и ^{252}Cf , в рассоле не может превышать $5 \cdot 10^{-3} \text{ сут}^{-1} \tau^{-1}$.

Эти результаты означают также, что уран в рассоле, вероятно, имеет форму UO_2^{2+} , т.к. уран лишь в такой форме не соосаждается с $BaSO_4$.

Выше было показано, что НСДН не соосаждается с $Fe(OH)_3$ при $E_h = 0,15 \text{ В}$, но соосаждается с $Fe(OH)_3$ при более высоких значениях E_h . Аналогично могут вести себя Cu , Au , Hg и Tl /21,27-29/, у которых ионы Me^{2+} и Me^{3+} при $pH = 6$ более полно соосаждаются с $Fe(OH)_3$, чем Me^+ .

По результатам работы /7/ при экстракции НСДН из раствора $NaCl$ /4 моль.л $^{-1}$ /, $pH = 1$ триоктиламино коэффициент распределения $-Kd_x < 0,5$, что согласуется со значениями Kd для ионов Tl^+ .

Результаты опытов по сорбции НСДН из рассола на ионитах позволяют сократить число указанных аналогов. Действительно, НСДН соизмеримо сорбируется на катиониты и аниониты в диапазоне $E_h = 0,15 \text{ В} + 1,0 \text{ В}$, а Tl в присутствии окислителя / $E_h = 0,5 \text{ В}$ / из рассола сорбируется практически только на анионит /30/. В условиях опытов с ионитами лишь Au и Hg /в отличие от Cu и Tl / способны, так же, как и НСДН, сорбироваться на ионитах катионитного и анионитного типов в широком интервале E_h . Так, ионы Au^+ , Hg_2^{2+} могут образовывать катионные и анионные комплексы, в отличие от Cu^+ , Ag^+ и Tl^+ /29/, а ион Au^{3+} , в отличие от Tl^{3+} , в хлоридных растворах имеет относительно высокие значения Kd не только на анионитах, но и на катионитах. Мы нашли, что $E_{x^+/x^0} \leq -0,75 \text{ В}$ /см. выше/. Пользуясь значением $C_x^+ = 4 \cdot 10^{-16} \text{ моль.л}^{-1}$ и зная константу диссоциации $-K$, можно оценить E_{x^+/x^0} . По аналогии с Au и Hg НСДН может иметь комплекс XCl_2 . Для $AuCl_2$ и $HgCl_2$ $pK = 10 + 13$, так как мы оцениваем верхний предел E_{x^+/x^0} то должны рассматривать аналогию XCl_2 с $HgCl_2$, т.к. pK для него больше, чем для $AuCl_2$. Известно /20/ что для $112Cl_2$ предполагается $pK_1 = 16$, а pK_2 можно принять равным 22, т.к. у $HgCl_2$ $pK_2 - pK_1 = 6$. Исходя из уравнения Нернста и используя $K = 10^{-22}$, имеем:

$$E_{x^+/x^0}^4 = E_{x^+/x^0}^0 + 0,0591 \lg [C_x^+ \cdot K_{XCl_2} / (C_{Cl^-})^2] \leq -0,75 \text{ В.}$$

Отсюда $E_{x^+/x^0}^0 \leq 1,54 \text{ В}$. В работе /7/ показано, что из раствора / $NaCl$ - 1 моль.л $^{-1}$ /, $C_x^+ = 10^{-15} \text{ моль.л}^{-1}$ /, $pH = 8$ / в присутствии восстановителя N_2H_4 ($E_{N_2/N_2H_4} = E_{N_2/N_2H_4}^0 + \frac{0,0591}{4} \lg \frac{1}{[OH^-]^4} = -0,81 \text{ В}$)

НСДН соосаждается с гидроксидами металлов более полно, чем в присутствии окислителя $KBrO_3$ /для сравнения см. раздел: "Соосаждение микроэлементов с гидроксидами металлов"/. Этот факт может означать, что $E_{x^+/x^0} > -0,81 \text{ В}$ и какая-то часть НСДН захватывается осадком в виде X^0 . Отсюда, на основе сказанного выше, $E_{x^+/x^0}^0 > 1,08 \text{ В}$. Сопоставляя это значение нижнего предела E_{x^+/x^0}^0 с $E_{x^+/x^0} < 1,54 \text{ В}$, имеем $E_{x^+/x^0}^0 = 1,3 \pm 0,2 / \text{ В}$.

В связи с этим следует отметить, что из рассола на $TlNC$ (ZnS) в пределах точности измерений выделилось не более 25% НСДН /см. выше/, а в работе /7/ из раствора $NaCl$ НСДН довольно полно соосаждался с сульфидами металлов. Это расхождение можно объяснить тем, что сульфиды, полученные в присутствии восстановителя (N_2H_4), измеряли на НД вместе с другими сульфидами. Следовательно, нельзя исключить, что НСДН попадал в осадок сульфидов также в виде X^0 . Исходя из этого, можно считать, что при растворении сульфидов в присутствии HNO_3 НСДН /в виде X^0 / не переходил в раствор, и при дальнейших операциях оставался в нерастворимых осадках, содержащих S , Tl , As и Zr . Сказанное выше не находится в противоречии с тем фактом, что НСДН довольно полно экстрагируется диэтилдитиофосфорной кислотой, содержащей активные S -группы, т.к. в данном случае извлечению НСДН, видимо, способствуют координационно-сольватные или ионно-ассоциативные связи НСДН с молекулами экстрагента /7/. В данном случае устойчивость комплекса XCl_2 может оказаться недостаточной, чтобы удерживать НСДН в рассоле.

Мы сознаем, что предположения, сделанные с целью согласовать совокупность имеющихся ограниченных данных о поведении НСДН в изученных химических процессах, не являются единственно возможными. Поэтому выводы не могут быть однозначными. Нами также не рассмотрено возможное влияние на ход процессов концентрирования присутствующей в рассоле дисперсной фазы и продуктов, связанных с нефте- и газоносностью региона и других неучтенных факторов. Однако замеченная нами некоторая аналогия в химическом поведении НСДН и благородных металлов типа Au и Hg может оказаться полезной при дальнейших попытках концентрирования НСДН.

В заключение авторы искренне благодарны Г.Н.Флерову за руководство и инициирование данного направления исследований, И.Зваре, Г.М.Тер-Акопяну за полезные советы и ценные замечания, Ю.С.Короткину, Б.Л.Жуйкову, Б.Айхлеру за ценные замечания при прочтении рукописи; авторы также глубоко признательны Е.Л.Журавлевой, А.Адамеку, Н.Д.Бетенекову, В.П.Перелыгину, В.П.Доманову, В.Я.Лебедеву, А.П.Кулькиной, Л.К.Альперт и Т.П.Дробиной за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flerov G.N., Ter-Akopian G.M. The Physical and Chemical Aspects of the Search for Superheavy Elements. Pure and Appl.Chem., 1981, vol.53, p.909.
2. Hermann G. Superheavy Element Research. Nature, 1979, vol.280, p.543.
3. Чубурков Ю.Т. и др. Радиохимия, 1974, т.16, с.823.
4. Flerov G.N. et al. Z.Phys., 1979, vol.A292, p.43.
5. Попеко А.Г. et al. Phys.Lett., 1974, vol.52B, p.417.
6. Флеров Г.Н. и др. ЯФ, 1977, т.26, с.449.
7. Короткин Ю.С. и др. ОИЯИ, P12-82-529, Дубна, 1982.
8. Чубурков Ю.Т., Лебедев Л.М. Радиохимия, 1974, т.16, с.524.
9. Флеров Г.Н. и др. ЯФ, 1974, т.20, с.372.
10. Ter-Akopian G.M. et al. Nucl.Instr. and Meth., 1981, vol.190.
11. Попеко А.Г. ОИЯИ, 15-82-206, Дубна, 1982.
12. Адамек А., Попеко А.Г., Чубурков Ю.Т. Радиохимия, 1981, т.23, вып.5, с.636.
13. Гангрский Ю.П., Марков Б.Н., Перельгин В.П. Регистрация и спектрометрия осколков деления. Энергоиздат, М., 1981, с.153.
14. Thomas I. Interpretation of Low Activity Counting. Research Establishment. Riso Report, 1963, No.70, 60 p.
15. Лебедев Л.М., Никитина И.Б. Челекенская рудообразующая структура. "Недра", М., 1983, с.15.
16. Адамек А. и др. ОИЯИ, P12-83-66, Дубна, 1983.
17. Гончарова Л.К. и др. Радиохимия, 1975, т.17, вып.1, с.12.
18. Ольшанова К.М., Копылова В.Д., Морозова Н.М. Теоретический расчет возможности разделения осадков. В кн.: Осадочная хроматография. Изд-во АН СССР, М., 1963, с.32.
19. Бетенеков Н.Д., Губанова А.Н., Чубурков Ю.Т. ОИЯИ, P12-80-340, Дубна, 1980.
20. Keller L.O., Seaborg C.T. Ann.Rev.Nucl.Sci., 1977, vol.27, p.13.
21. Sill G.V., Williams R.L. Anal.Chem., 1969, vol.41, p.1624.
22. Дворов В.Н. Термальные воды Челекена и геохимические особенности их формирования. "Наука", М., 1975, с.99.
23. Чубурков Ю.Т. и др. ОИЯИ, P12-82-580, Дубна, 1982.
24. Чубурков Ю.Т. и др. ОИЯИ, P12-82-228, Дубна, 1982.
25. Чубурков Ю.Т. и др. Радиохимия, 1981, т.23, вып.6, с.832.
26. Жуйков Б.Л. В сб.: Труды Международного симпозиума по синтезу и свойствам новых элементов. Дубна, 23-27 сентября 1980 г. ОИЯИ, Д7-80-556, Дубна, 1980.
27. Эльназаров С., Хамидов Б.О., Новиков А.И. Радиохимия, 1982, 24, № 5.
28. Мусакин А.П. Таблицы и схемы аналитической химии. "Химия", Л., 1971, с.13.
29. Паддефет Р. Химия золота. "Мир", М., 1982, с.18.
30. Адамек А., Чубурков Ю.Т. Геохимия, 1982, т.1, с.149.
31. Парамонова В.И. и др. XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений. "Наука", М., 1981, № 1, с.197.

Рукопись поступила в издательский отдел
4 декабря 1985 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

Д17-81-758	Труды II Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1981.	5 р. 40 к.
Р18-82-117	Труды IV совещания по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981.	3 р. 80 к.
Д2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
Д9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
Д3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.
Д11-83-511	Труды совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1982.	2 р. 50 к.
Д7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р. 55 к.
Д2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р. 00 к.
Д13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1982.	4 р. 50 к.
Д2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.
Д1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
Д17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/	7 р. 75 к.
Д10,11-84-818	Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983	3 р. 50 к.
	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984 /2 тома/	13 р. 50 к.
Д4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра, Алушта, 1985.	3 р. 75 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

Чубурков Ю.Т., Попеко А.Г., Скобелев Н.К. Р6-85-874
Попытка концентрирования нового природного спонтанно делящегося нуклида из геотермального рассола полуострова Челекен

С целью концентрирования нового, пока не идентифицированного спонтанно делящегося нуклида /НСДН/, обнаруженного в геотермальных рассолах полуострова Челекен, были использованы разные гетерогенные процессы в системах рассол - твердая фаза /иониты, неорганические сорбенты, металлы и др./.

Кроме того, анализировались природные неорганические коллекторы, отобранные на устьях скважин. Получены концентраты с коэффициентом обогащения приблизительно 10^5 . Показано, что НСДН имеет низкую степень соосаждения с сульфидами и гидроксидами металлов, не восстанавливается железом, но восстанавливается алюминием, сорбируется на катиониты и аниониты. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что НСДН не является изотопом трансурановых элементов. НСДН близок по химическим свойствам к золоту и ртути. Стандартный электродный потенциал НСДН, согласно экспериментальным данным, равен $/1,3+0,2/$ В.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод О.С.Виноградовой

Chuburkov Yu.T., Popeko A.G., Skobelev N.E. Р6-85-874
An Attempt to Concentrate New Natural Spontaneously Fissioning Nuclide from Geothermal Brine of Cheleken Peninsula

In order to concentrate new not yet identified spontaneously fissioning nuclide (NSFN) discovered in geothermal brines of Cheleken Peninsula various heterogenic processes were used in the brine-solid phase systems (ionites, inorganic sorbents, metals, etc.). Besides, natural inorganic collectors selected on the borehole mouths were analysed. Concentrates with approx. 10^5 enrichment coefficient have been obtained. It is shown that NSFN has a low degree of coprecipitation with sulfides and metal hydroxydes. It is not reduced by neither iron, nor by aluminium, is sorbed on cationites and anionites. The results obtained allow to draw a conclusion that NSFN is not an isotope of transuranium elements. NSFN is near by its chemical properties to gold and mercury. According to the experimental data, its standard electrode potential equals (1.3 ± 0.2) В.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985