

УДК 539.16+539.1.074+541.183+539.166+54.056+543.42+543.054

ЧАСОВІ ЗАЛЕЖНОСТІ КВАЗИДИНАМІЧНОГО РЕЖИМУ СОРБЦІЇ ДЕЯКИХ НУКЛІДІВ ЗАКАРПАТСЬКИМИ КЛИНОПТИЛОЛІТАМИ

Стець М.В., Стець М.М., Маслюк В.Т.

*Інститут електронної фізики НАН України Ужгород
88016, м. Ужгород, вул. Університетська, 21.*

Вступ

Як відомо, в рядах материнських Th232, U235, U238, Np237, котрі є складовими доквілля, також знаходяться і інші ізотопи Th, U, та протактинію Pa, а саме: в сімействі Th232 (період напіврозпаду $T_{1/2}=1,405 \cdot 10^{10}$ років) знаходяться відповідно Th232, Th228; в сімействі U235 ($T_{1/2}=6,85 \cdot 10^8$ років) знаходяться відповідно U235, Th231 ($T_{1/2}=25,52$ год.), Pa231 та Th 227; в сімействі U238 ($T_{1/2}=4,468 \cdot 10^9$ років) знаходяться відповідно Pa234m, Pa234, Th230, Th234 ($T_{1/2}=24,1$ діб) та U234 ($T_{1/2}=2,445 \cdot 10^5$ років); в сімействі Np237 ($T_{1/2}=2,14 \cdot 10^5$ років) знаходяться відповідно Pa233, U237 ($T_{1/2}=1,59 \cdot 10^5$ років); Th229 [1].

Ці ізотопи U, Th, Pa, як старші дочірні члени вказаних рядів, є компонентами ядерного палива і можуть потрапити в доквілля.

Індивідуальність радіохімічних властивостей цих нуклідів, як хімічних елементів, призводить до звільнення певної їх кількості із стартового середовища (наприклад ядерного палива) у, загалом, невідомому співвідношенні. Окрім цього, відбувається порушення радіоактивної рівноваги - рівності між собою активностей материнських та дочірніх нуклідів.

Порушення радіоактивної рівноваги може статись в будь якому місці ланцюгів радіоактивного розпаду, до яких відносяться і вказані вище ряди Th232, U235, U238, Np237, і обумовлює зміну у стартовому співвідношенні між кількостями цих нуклідів. Тому, хоча контроль за

встановленням рівноваги може бути тривалим, але є необхідним процесом, позаяк дає певну інформацію про походження та вік цих матеріалів.

Прямих та опосередкованих причин, що порушують радіоактивну рівновагу, багато. Тут зазначимо, що, наприклад, відношення U238/U234 та Th232/Th228 є геохімічними індикаторами сейсмічної активності.

Більшість з цих ізотопів є гамма-активними нуклідами (ГАН), що дозволяє використовувати для вимірів методи ядерної гамма-спектрометрії.

1. Експериментальна частина

1.1. Вибір сорбента та розчину

Цікавою і доступною матрицею для моделювання і подальшого дослідження вказаних проблем є цеоліти, до яких належать закарпатські клиноптилоліти Сокирницького родовища (хімічна формула $(K_2, Na_2, Ca)[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$. [3]). Сорбція розчинів U (азотнокислий ураніл + дистильована вода) клиноптилолітами (далі будемо користуватися терміном "цеоліт") в статичному режимі з використанням напівпровідникової гамма – спектрометрії розглянута в [4, 5]; в квазидинамічному режимі – в [6]. Тут ми розглядаємо продовження гамма-спектрометричних вимірів, здійснене послідовно через відносно великі проміжки часу (паузи) після контакту розчину з цеолітом.

1.2. Квазидинамічний режим

Приведемо основні характеристики експерименту, виконаного в квазидинамічному режимі, використовуючи

позначення розчинів та цеолітів, прийняті в [4–6]. Розчин U (УРД3: відносна концентрація =1,15; рН = 6; стартова маса розчину = 196,3 г) знаходився в контакт з “цеоліт+розчин” (номер контакту НК=1) з першим зразком цеоліта (ЦД1); після чого здійснювалось елюювання, відбір зразків розчину УР1, зразка цеоліта ЦП1 після контакту, зважування зразків, та перші виміри. Розчин після першого контакту вступав в наступний контакт (НК=2) із зразком ЦД2, і т.д. Кінцева маса розчину становила 53,3 г. Загалом було отримано 11 зразків УР (УР3.0, УР3.1П, ... УР3.1.10П) та 10 зразків ЦП (УЦ3.1.П, ... УЦ3.1.10П). Зразки пронумеровані: номери цеолітів ЦП непарні – 169, 171,...187; номери зразків розчинів УР парні - 168, 172, ..., 188. Зразок 189 – залишок розчину. Зразок 182 втрачено.

Співвідношення R “маса розчину /маса цеоліту” становило, відповідно, для кожного НК: 19,63 (НК=1); 18,02 (НК=2); 17,6 (НК=3); 15,08 (НК=4); 13,66 (НК=5); 12,07 (НК=6); 10,66 (НК=7); 9,28 (НК=8); 8,1 (НК=9); 5,67 (НК=10). Маса кожного зразка ЦД до контакту – 10 г; тривалість кожного контакту – 1 год. Вибір тривалості контакту не в останню чергу визначався можливістю виконати процедури, вказані вище, а також здійснити перші виміри.

Всі зразки після перших вимірів були висушені для подальших вимірів та використання. Втрат активності в наслідок висушування не встановлено.

1.3. Часову впорядковану послідовність статичних контактів “розчин+цеоліт”, та зразків:

УР3.0 + УЦ3.1П;	УР3.1+УЦ3.2П;	..УР3.9+УЦ3.10
168+169	170+171	187+188
НК=1	НК=2	НК=10

в певній мірі можна розглядати, як модель динамічного режиму (рідинної адсорбційної внутрішньої хроматографії [7]).

1.4. Ядерна гамма-спектрометрія. В якості приладу для вимірювання радіоактивності використовувався гамма-спектрометричний комплекс, який складався з напівпровідникового Ge(Li) - детектора ДГДК-100В та спектрометра SBS-40. Гамма-активні нукліди вимірювались детектором; спектрометр, крім аналізаторних функцій (виміру апаратурних гамма-спектрів (АГС)), здійснює програмну обробку цих спектрів

(програма SBS-40): пошук та ідентифікацію піків повного поглинання, ідентифікацію ліній ГАН та власне ідентифікацію самих ГАН [2].

Вибір аналітичних ГАН. На основі аналізу даних обробки отриманих АГС зразків цеолітів до і після контакту з радіоактивним розчином, зразків цих розчинів до і після контакту з цеолітом, в якості аналітичних ГАН були вибрані Th234 (енергія основної аналітичної лінії E=93 KeB), Pa234m (1001KeB), як представники ряду U238; Th231(основна лінія 84KeB), як представник ряду U235, та U235 (використовувались основні лінії U235) [1].

Гамма-активність U238 дуже слаба і, як правило, визначається через активність його перших дочірніх продуктів – Th234 і Pa234m. Тому гамма-активність Th234 несе інформацію про два нукліди – власне Th234 і материнський U238.

Гамма-активність Pa234m несе інформацію про три нукліди – власне Pa234m і материнські Th234 та U238.

Гамма-активність Th231 несе інформацію про два нукліди – власне Th231 і материнський U235.

1.5. Інтерференції. Слід відмітити, що кожен з цих ГАН випромінює гамма-кванти, енергія яких може співпадати з енергією випромінювання інших нуклідів (т.зв. інтерференція); крім цього, існує потенційна можливість присутності в розчині та цеоліті інших ГАН. Інтерференції є джерелом систематичних похибок, і тому є предметом ретельної уваги.

1.6. Гіпотеза про рівновагу. Вважалось, що до початку контакту (в розчині) генетично пов'язані ізотопи знаходяться в стані рівноваги; акт контакту призводить до її порушення та поступового її відновлення після контакту.

1.7. Виміри. Для дослідження факторів, приведених в пп. 1.5, 1.6, загалом було виконано декілька серій вимірювань, які були використані для отримання часових залежностей; тут ми розглядаємо дані експерименту для значень тривалості паузи ТП між закінченням контакту та початком вимірів (у днях): безпосередньо після процедур контакту (ТП = 0 днів); для значень ТП – 37, 107, 425, 860, 2120 днів.

1.8. Розрахунки. У програмі обробки АГС [2] передбачено розрахунок: інтенсивності I піків гамма активних нуклідів: $I = \Delta S/T$ (розмірність – імпл./с), де T – реальна, або “жива” тривалість виміру, а ΔS – площа піка аналітичної лінії; гамма-активності A ГАН (розмірність активності А-Бекерелі). В подальшому під терміном активності будемо розуміти саме гамма-активність.

На основі розрахунків значень інтенсивності I та активності A були проведені подальші розрахунки: відносної питомої активності $I_v = I/M(\text{ЦП})$, та $I_v = I/M(\text{РД})$; питомої активності $A/M = A/M(\text{ЦП})$, та $A/M = A/M(\text{РД})$; коефіцієнту концентрування KK : $KK = I_v(\text{ЦП})/I_v(\text{РД})$, та $KK = A/M(\text{ЦП})/(A/M(\text{РД}))$, де $M(\text{ЦП}) = M(\text{ЦП}) - M(\text{РД})$; M – маса зразка; тут позначення: (ЦП) – цеоліт до контакту; (ЦП) – цеоліт після контакту; (РД) – розчин до контакту.

Визначені для кожного ГАН величини I_v , A/M , KK характеризують сорбційну здатність цеоліта.

Всі активності приведені у відносних одиницях.

2. Аналіз отриманих результатів.

2.1. Часові залежності.

Часові залежності питомих активностей A/M U235 та Th234 для зразків 169 (NK=1), 171 (NK=2), 173 (NK=3), 175 (NK=3) приведено на рис 1, 2, відповідно.

Видно, що питомі активності U235 (рис.1), та Th234 (рис.2) для різних значень паузи ТП та номерів зразків, різні. Видно, що часові залежності є функціями значень паузи ТП, і фіксують факти порушення та поступового встановлення радіоактивної рівноваги.

Узгодженість часових залежностей для U235 (Рис.1) та Th234 (Рис.2), а саме їх відмінність для приведених, перших, номерів контакту свідчить про конкуренцію сорбції Урану та Th234 на різних стадіях контакту. Основні події відбуваються на перших етапах (номерях) контакту.

Для номерів контакту більше 3 конкуренція зменшується, очевидно із-за зменшення Th234 в розчині.

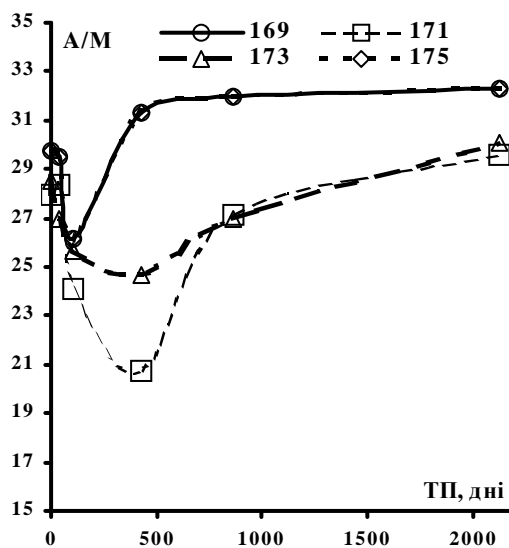


Рис.1. Часові залежності питомих активностей A/M U235 для цеолітів ЦП 169,171,173,175.

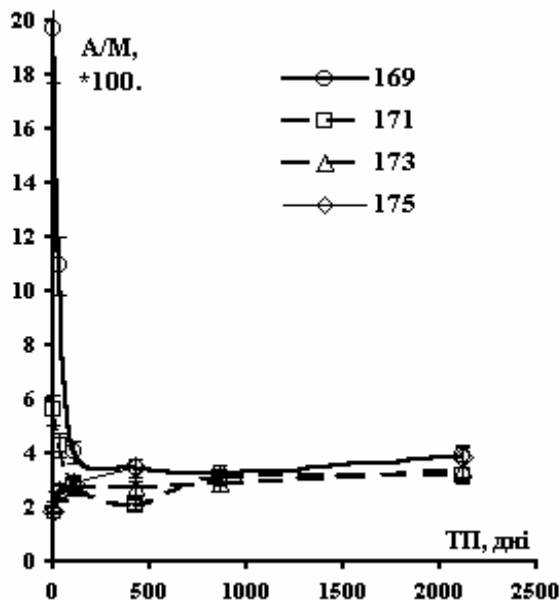


Рис2. Питома активність A/M Th234 (U238) цеолітів ЦП 169,171,173,175.

2.2 Внутрішні хроматограми.

На Рис.3 приведено значення питомої активності A/M Th234, як функції номера цеоліта ЦП для двох значень паузи: ТП=0 днів (суттєве порушення рівноваги між дочірнім Th234 та материнським U238 внаслідок домінуючої адсорбції Th234), тому тут Th234 представляє сам себе; ТП=2120 днів (встановлення повної рівноваги між дочірнім Th234 та материнським U238), тому тут дочірній Th234 представляє материнський U238.

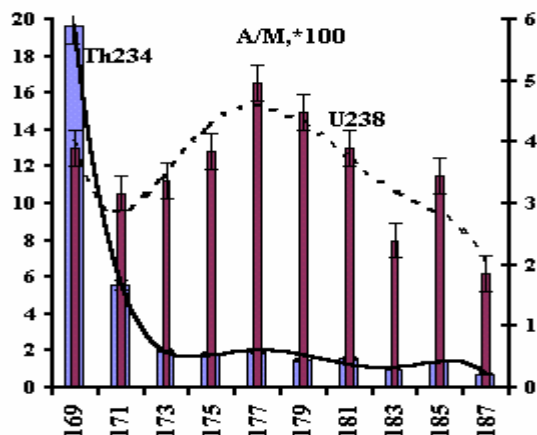


Рис.3 Питомі активності А/М Th234(ліва вісь значень,ТП-0 днів;суцільна лінія тренду) та А/М U238 (права вісь значень;ТП-2120 днів;штрихова лінія тренду), для всіх цеолітів ЦП.

Тому Рис.3 можна розглядати як внутрішню хроматограму, де гістограма для Th234 - це хроматографічний пік Th234, а гістограма для U238 - це хроматографічний пік U238.

2.3 Коefіцієнти концентрування КК, як функції номерів ЦП (пауза ТП = 2120 днів) приведено на Рис.4 (КК U238 і U235), та рис.5 (КК Ra234m- дочірнього ізоотопу Th234, та Th231- дочірнього ізоотопу U235). В межах похибки (+/-10 %) значення КК U238 і U235 співпадають. Значення КК Ra234m та Th231 відрізняються більш суттєво; це, можливо, пояснюється тим, що це різні хімічні елементи

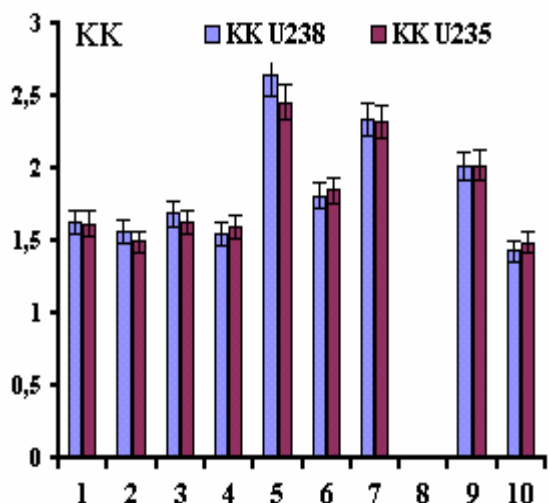


Рис.4. Коefіцієнти концентрування КК U238, та U235 для різних номерів контакту (горизонтальна вісь)

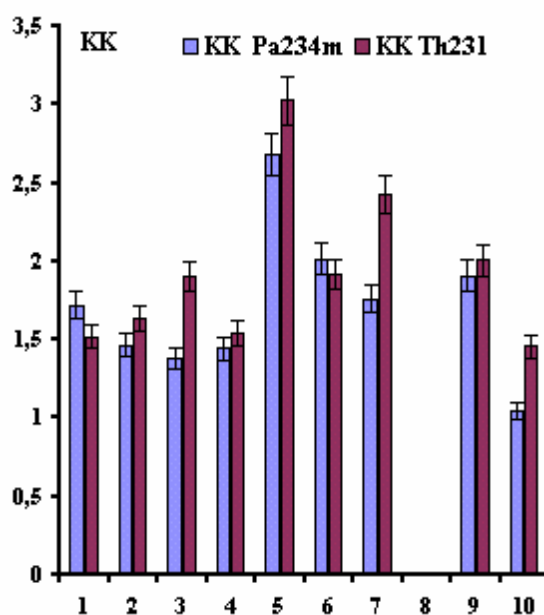


Рис.5. Коefіцієнти концентрування КК Pa234m та Th231 для різних номерів контакту НК (горизонтальна вісь).

2.4. Система “розчин+цеоліт” На Рис.6 приведено для порівняння значення питомих активностей А/М для цеолітів ЦП (непарні номери) та зразків розчину (парні номери).

Порівняння відтінює досить складний характер взаємодії сорбента з розчином: для невеликих об'ємів розчин не можна розглядати тільки як пасивний резервуар для ізоотопів.

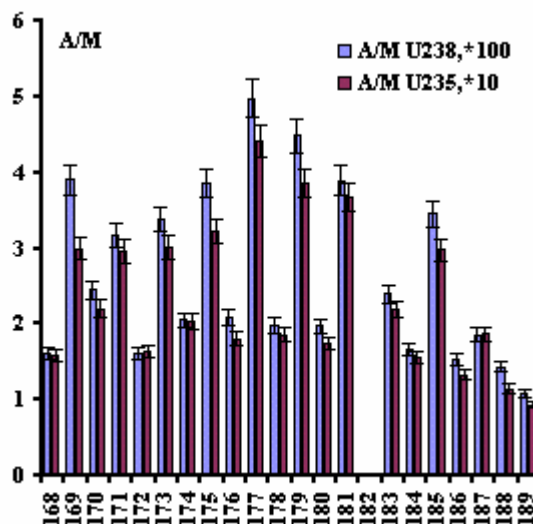


Рис.6. Питомі активності А/М U238 та U235 зразків цеолітів ЦП (непарні номери) та зразків розчину УР (парні номери).

3. Висновки

Отримані результати гамма – спектрометричного дослідження сорбції Th231, Th234, Pa234m, U235 та U238 є, в певній мірі, підтвердженням відомих фактів використання методів хроматографії для розділення радіоактивних нуклідів (див. напр., [8]).

Квазидинамічний режим контакту з використанням цеолітів є простим та зручним способом контрольованого порушення радіоактивної рівноваги.

Квазидинамічний режим контакту є, можливо, одним з розповсюджених в природі. Характерною прикметою хроматографії є виділеність одного із напрямків в просторі, в якому взаємодіють рухома та нерухома фази; виділеність знижує розмірність цього хроматографічного простору. Пониженню розмірності сприяє використання гравітації, чи інших способів, вибору переважного напрямку. Однак в природних умовах таких чітко визначених чинників, можливо, нема. Тому квазидинамічний режим з використанням поширених в природі кліноптилолітів, близьким по сорбційним властивостям до глин, ґрунтів, може бути базою для дослідження цих цікавих топологічних ефектів.

Розглянута схема після доопрацювання (більш детальний контроль

на перших етапах контакту) придатна для дослідження складніших, та менш визначених об'єктів, зокрема об'єктів з ураном невідомого віку, в рядах якого можуть бути його інші, “молодші” дочірні ГАН, та, як вже вказувалось вище, для дослідження об'єктів з невідомим співвідношенням U238/U234 та Th232/Th228.

ЛІТЕРАТУРА

1. Firestone R.B., Shirley V.S. (Ed.): Table of Isotopes. – John Wiley & Sons, Inc., 1996.
2. Спектрометр гамма – излучения СЕГ – 40 Ge – 1К. Инструкция по эксплуатации. НПК “Спектр”, Киев, 1999.
3. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. – М.: Мир, 1966.
4. Стець М.М. // Наук. Вісн Ужгородського університету. Сер. “Фізика”. – 2001 – Вип.10. – С. 177–180.
5. Стець М.М., Стець М.В. Гамма-спектрометрія Закарпатських цеолітів. // Наук. Вісн Ужгородського університету. Сер. “Фізика”. -2003 – Вип.14. – С. 179–186.
6. Стець М.М., Стець М.В., Маслюк В.Т., О.О.Бриков. Гамма-спектрометричне дослідження сорбції деяких нуклідів закарпатськими кліноптилолітами в квазидинамічному режимі. // Наук. Вісн. Ужгородського Університету. Сер. “Фізика”. – 2004-Вип.15.– С. 31-37.
7. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Том 1. М.: Мир, АСТ – 2004. – 608 с.
8. Химия Урана. М.: Наука, 1983. – 504 с.

TIME DEPENDENCES OF QUASI-DYNAMIC REGIME OF CERTAIN NUCLIDE SORPTION BY TRANSCARPATHIAN CLYNOPTYLOLITES

Stets M.V., Stets M.M., Maslyuk V.T.

The experiment and a few series of gamma-spectrometric measurements (immediately after the contact; 37, 107, 425, 860, and 2120 day later) have been carried out to study sorption from the nitric acid uranyl by Transcarpathian zeolites (the Sokyrnytsia deposit clynoptylolites) in the quazi-dynamical regime (as the time-ordered sequence of ten static “solution+zeolite” contacts). The different character of Th234, Pa234m and U235 sorption has been found indicating the chromatographic properties clynoptylolites in the regime under studies.