

## ПРИСУТСТВИЕ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ

*Р. Цалетка и А. В. Лапицкий*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	1487
Присутствие плутония в природе . . . . .	1489
Источники нейтронов . . . . .	1492
Присутствие нептуния в природе . . . . .	1493
Присутствие трансплутониевых элементов в природе . . . . .	1494

## ВВЕДЕНИЕ

Вопрос, является ли уран с порядковым номером 92 последним в ряду элементов или могут существовать элементы тяжелее урана, заинтересовал химиков сразу же после открытия периодического закона. Правильный ответ на этот вопрос смогли дать только современная химия и физика благодаря осуществленному в 1940 г. искусственному получению тяжелых элементов, стоящих в периодической таблице после урана. Сам Менделеев допускал возможность расширения периодической системы в сторону тяжелых элементов, стоящих за ураном. Позже появилось большое количество работ, посвященных возможности существования трансурановых элементов и строению их электронных оболочек.

Попытки обнаружения трансурановых элементов в природе предпринимались давно. В печати неоднократно появлялись сообщения о наличии трансурановых элементов в природе, однако в большинстве случаев при более тщательном изучении эти данные оказывались ошибочными. Главными причинами неудач этих работ были: 1) несовершенные методы исследования; 2) ошибочное помещение указанных элементов в периодической таблице, по которому трансурановые элементы должны были образовывать группу аналогов осмия, иридия и платины. С этой точки зрения, элемент 93 должен быть аналогом марганца и рения, элемент 94 — аналогом рутения и осмия и т. д. Исходя из этих предположений Лоринг и Дрюс<sup>1-4</sup> предприняли поиски элемента 93, подвергая рентгенографическому анализу препараты марганца и рения. Они обнаружили слабые линии в области длин волн, теоретически рассчитанных для данного элемента. Это обстоятельство они считали (хотя и не окончательным) доказательством присутствия элемента 93 в марганцевых рудах. В дальнейшем было установлено, что наблюдаемые линии принадлежат другим элементам.

В 1934 г. Коблиц<sup>5</sup> сообщил, что им был открыт в яхимовской смоляной руде элемент 93, который он предложил назвать «богемием». Коблиц предполагал, что обнаруженный элемент является изотопом элемента 93 с массовым числом 240. По его мнению, смоляная руда содержит 1% богемия. Однако рентгенографический и химический анализ<sup>6</sup> показали, что полученный им материал в действительности представляет собой смесь вольфрамата и ванадата серебра, после чего Коблиц<sup>7</sup> отказался от притязаний на открытие.

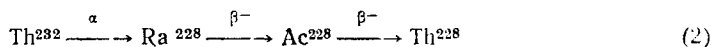
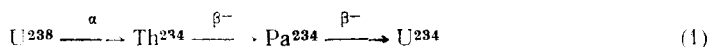
Хулубей и Кошуа<sup>8,9</sup> сообщили в 1938 г. об открытии элемента 93 в различных минералах, таких как бетафит, монацит, колумбит и танталит. Они предложили для открытого ими элемента название «секваний», однако в дальнейшем и их выводы не получили подтверждения.

В 1941 г. Валь<sup>10</sup>, проводя масс-спектроскопическое исследование колумбита и танталита, заметил линию, соответствующую массе 237, которая, как он предположил, принадлежит изотопу первого зауранового элемента с массой 237. Однако и это утверждение оказалось ошибочным.

В настоящее время установлено, что все изотопы нептуния бета-неустойчивы и имеют короткие периоды полураспада, являющиеся помехой при их обнаружении. Лишь нептуний-237 испускает альфа-частицы с периодом полураспада  $2,20 \cdot 10^6$  лет, но и этот отрезок времени относительно возраста земли является коротким сроком. Если допустить, что этот элемент ранее существовал в породах, то вследствие недостаточного большого значения периода полураспада он уже давно распался. Нептуний-237, обнаруженный в природных урановых образцах за последние годы, является продуктом его непрерывного образования из урана.

В печати после 1936 г. появилось также несколько сообщений о присутствии элемента 94 в минералах. При исследовании радиоактивности некоторых минералов были обнаружены плеохронические кольца аномально малых радиусов  $\sim 5 \mu$ <sup>11-18</sup> и альфа-частицы с пробегом в воздухе 1,8 и 2,9 см<sup>19-21</sup>, что совпадает с расчетами, которые производились для пробега частиц, образующих плеохронические кольца. Эта активность не могла быть приписана ни одному в то время известному радиоактивному элементу. Проведенное химическое исследование показало две характерные особенности источника излучения: 1) осаждение с сульфидами в сильно кислых растворах; 2) летучесть из горячих окисляющих растворов ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Эти две активности с пробегами 1,8 и 2,9 см всегда встречаются в постоянном соотношении друг к другу, при всех химических операциях. Химическое сходство, по-видимому, указывало на существование двух изотопов одного и того же элемента, или наличие изомерии. Постоянное количественное отношение между активностями свидетельствует о генетической связи между двумя изотопами, разделенными одним альфа-распадом и двумя бета-распадами, как это проявляется в случае  $\text{U}^{238} - \text{Th}^{234}$  и  $\text{Th}^{232} - \text{Th}^{228}$ :



Из-за химического сходства неизвестного источника с осмием и ввиду того, что осмий сам по себе не активен, Шинтльмейстер предположил, что активность принадлежит эка-осмию, т. е. элементу 94. Использование закономерностей альфа-распада тяжелых ядер помогло Шинтльмейстеру<sup>22</sup> предположить, что альфа-частицы с пробегами 1,8 и 2,9 см могут быть приписаны ядрам элемента 94 с массами 244 и 240. Этому вопросу было уделено большое внимание в Германии, так как допускалась возможность деления материнского элемента под действием нейтронов и, таким образом, становилось возможным использование природного сырья для производства энергии.

Когда в результате исследования свойств плутония было установлено различие в его свойствах и свойствах осмия, то стало очевидным, что предположения Шинтльмейстера были ошибочными. Кроме того, энергия альфа-распада бета-устойчивых ядер имсет у тяжелых элементов тенденцию к повышению, а не к понижению, как предполагал Шинтльмейстер.

По утверждению Левинс и Куртис<sup>23</sup>, некоторые технические препараты урана обладают большей удельной активностью, чем соответствующие чистые соединения. Это различие они объясняли присутствием альфа-активного загрязнения, химические свойства которого подобны свойствам урана, и что оно может быть элементом 94. Однако это предположение не было подтверждено и, очевидно, является ошибочным.

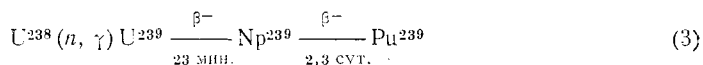
Недостоверны также работы Гизе и Коршинга<sup>24, 25</sup>, в которых они сообщили, что нашли альфа-излучатели с пробегами альфа-частиц  $\sim 2$  и  $3$  см, свойства которых подобны свойствам плутония или нептуния. Довольно сомнительно, чтобы какой-либо изотоп плутония и нептуния испускал альфа-частицы такой низкой энергии.

Первым обоснованным доказательством наличия трансурановых элементов в природе можно считать работы Сиборга и Перльмана, относящиеся к 1942 г., т. е. к тому времени, когда уже были хорошо изучены свойства трансурановых элементов.

### ПРИСУТСТВИЕ ПЛУТОНИЯ В ПРИРОДЕ

Присутствие плутония в природе было впервые доказано Сиборгом и Перльманом<sup>26</sup> в 1942 г. Выделение плутония из 400 г смоляной обманки, содержащей  $\sim 40$  различных элементов, было основано на свойстве  $Pu^{III}$  и  $Pu^{IV}$  соосаждаться с фторидами редких земель. В высшем состоянии окисления  $Pu^{VI}$  — плутоний ведет себя подобно урану, он не соосаждается с фторидами лантанидов, но в отличие от урана, восстанавливается значительно легче. Путем многократного повторения окислительно-восстановительного цикла плутоний был отделен от урана, а так же и от других элементов. При помощи радиохимических методов было доказано, что количество плутония в природных образцах составляет  $10^{-14}$  г на 1 г урана.

Так как периоды полураспада изотопов плутония очень малы по сравнению с возрастом земли, то нельзя ожидать, что обнаруженное количество плутония является нераспавшимся остатком первоначально присутствовавшего элемента. Его наличие можно объяснить радиоактивными процессами, при которых непрерывно возникает ничтожная доля плутония, а обнаруженное количество плутония является равновесным между возникающим и распадающимся элементами. Наиболее вероятный путь образования этого элемента можно выразить уравнением:



В частности, при захвате нейтронов ядрами  $U^{238}$  протекает реакция, тождественная той, которая практически осуществляется в урановом реакторе при производстве плутония. Из реакции (3) следует, что изотоп  $Pu^{239}$  составляет главную долю плутония, образующегося в минералах. Приблизительно такой же результат получили Гарнер, Бошнер и Сиборг<sup>27</sup> при выделении плутония из карнотита (см. таблицу).

Чатерджи<sup>28</sup> при помощи камеры Вильсона также обнаружил в уранините ничтожные количества  $Pu^{239}$ .

Эти первые сведения о присутствии плутония в природе носили предварительный характер и не могли претендовать на высокую точность. Выделение столь низких концентраций плутония представляло большую трудность, так как отделение его от макропримесей и в особенности от радиоэлементов, активность которых превышает активность плутония более, чем на 6 порядков, было очень сложной операцией. Поэтому Сиборг и Ливайн<sup>29</sup> осуществили в дальнейшем опыты с образцами смоляных урановых руд, монацитовых руд, карнотита и фергусонита. Выделение плутония было достигнуто при помощи лантан-фторидных

Сводка данных различных работ по выделению плутония из руд

Руда	Навеска, г	Содержание урана, %	Выд. кол., имп/мин	Химический выход, %	Отношение		Ссылки на литературу
					$Pu^{239} : \text{руда} \times 10^{13}$	$Pu^{239} : U \times 10^{11}$	
Урановая руда (Канада)	400	—	1,5	80	0,1*		26
Карнотит	5000		2,8	60	0,1		42
Урановая руда (Канада)	100	13,5	0,66	10	9,1	0,71	29
Конго	10	38	3,2	10	48	1,2	
Колорадо	46	50	3,40	26	38	0,77	
Монацит Бразилия	1000	0,24	0,36	25	0,21	0,83	
Сев. Каролина	1000	1,64	0,3	17	0,59	0,36	
Фergusonит Колорадо	280	0,25	0,01	5	0,1	0,4	
Карнотит Колорадо	500	10	0,15	12	0,4	0,04	
Урановая руда Конго	2000	45,3	43,0	4,3	$70 \pm 7$	$1,5 \pm 0,2$	30
Урановая руда	2000	43,5	400	33,3	87	$2,0 \pm 0,3$	31

\* Выход сильно завышен. После пересчета, сделанного Пеппардом, отношение  $Pu^{239} : \text{руда}$  равно  $5,5 \cdot 10^{-13}$ .

циклов. Результаты, которые получили Сиборг и Ливайн, также включены в таблицу.

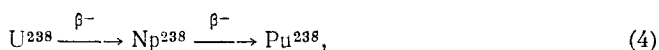
Интересно отметить, что отношение плутония к урану было найдено почти постоянным ( $\sim 10^{-11}$ ) в смоляных и монацитовых рудах, где содержание урана колеблется от 50 до 0,24% и гораздо ниже в карнотите и фергусоните. Это обстоятельство доказывает зависимость содержания плутония от содержания урана, а также вероятность приведенного выше соображения о процессе образования природного плутония из  $U^{238}$  по уравнению (3).

Выделением природного плутония из урановых руд занимался также Пеппард с сотрудниками<sup>30</sup>. Они нашли  $7,0 \pm 0,7$  частей плутония на  $10^{12}$  частей рудного концентрата. При введении поправки, сделанной Пеппардом, полученное ими значение достаточно хорошо согласуется с данными первоначальных работ Сиборга и Перльмана<sup>26</sup>, в которых предполагали, что выделение проводилось с высоким выходом. Если учесть новые данные о поведении плутония, то пересчет полученных ими результатов дает одну часть плутония на  $1,8 \cdot 10^{12}$  частей руды, или отношение  $Pu^{239}$  к руде составляет  $5,5 \cdot 10^{-13}$ .

Для того чтобы повысить выход плутония при его очистке Старик с сотрудниками<sup>31</sup> разработал новую схему выделения плутония, так как применение фторидного метода характеризуется довольно большой сложностью и малым выходом. В работе Пеппарда<sup>30</sup> выделенная активность природного плутония составляла лишь десятки импульсов в минуту. Метод выделения плутония, разработанный Стариком, заключается в осаживании плутония с диацетатом уранила и последующей экстракцией диэтиловым эфиром. Этим методом удалось отделить все остальные альфа-активные элементы. Из двух килограммов руды по методу Старика было получено количество плутония, отвечающее 400 имп/мин, что соответствует отношению  $Pu^{239} : U$ , равному  $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$ . Этот результат наряду с более ранними работами приведен в таблице.

Опыты Пеппарда и сотрудников<sup>30</sup>, выделивших микрограммовые количества плутония, позволили детальнее изучить изотопный состав природного плутония. Так как на основании работ Сиборга и Перльмана<sup>26</sup> для получения естественного плутония в количестве порядка 1 мг нужна обработка почти 100 т руды, то выделение производилось из водного сбросного раствора, образующегося при переработке урановой смоляной руды на уран. В сбросном растворе находятся почти все растворимые части рудного концентрата, кроме урана, содержание которого было снижено до ничтожной доли.

Выделение плутония из этого сырья, представляющего собой насыщенный раствор металлических нитратов вместе с азотной кислотой, осуществлялось экстракцией трибутилфосфатом, а последующая его очистка проводилась при помощи ТТА циклов\*. Идентификация  $\text{Pu}^{239}$  производилась путем измерения энергии альфа-частиц, определения способности к делению псд действием тепловых нейтронов, масс-спектрографическим анализом и радиохимическим методом. Другие изотопы, кроме  $\text{Pu}^{239}$ , ни одним из этих методов не были обнаружены. Верхняя граница для отношения  $\text{Pu}^{236}$  к руде (руда из Конго и Канады), установленная раньше Левине и Сиборгом, выражается отношением  $1 : 4 : 10^{15}$  (по весу). Измерение энергии альфа-частиц многоканальным анализатором импульсов позволило Пеппарду установить верхнюю границу отношения  $\text{Pu}^{238} : \text{Pu}^{239}$  меньшую  $3 \cdot 10^{-6}$  (по весу). Так как  $\text{Pu}^{238}$  может возникать только в результате двукратного бета-распада  $\text{U}^{238}$  по уравнению:



то вычисленный период полураспада  $\text{U}^{238}$  для испускания двух бета-частиц равен  $10^{18}$  лет, что вполне совпадает с другими данными<sup>32</sup>. Исследование присутствия изотопов плутония с большими атомными массами было проведено путем определения способности к делению при облучении образца природного плутония нейтронами в урановом котле и масс-спектрографически. Однако эти эксперименты не привели к положительным результатам, что дает право предполагать содержание таких незначительных количеств плутония, которые лежат ниже границ чувствительности методов определения. Верхняя граница суммы изотопов  $\text{Pu}^{240}$ ,  $\text{Pu}^{241}$  и  $\text{Pu}^{244}$  не может быть более 1% (данные масс-спектрографических определений) и для изотопа  $\text{Pu}^{242}$  (на основании нейтронного облучения) — не больше 0,01%.

Систематика альфа-радиоактивных ядер дает основание предположить наличие изотопа  $\text{Pu}^{244}$  в природе, так как при увеличении массового числа возрастает период полураспада альфа-радиоактивных ядер, устойчивых к бета-распаду. Изотоп  $\text{Pu}^{244}$  бета-устойчив и испускает альфа-частицы с энергией 4,5—4,7 MeV с периодом полураспада  $(7 \pm 2) \cdot 10^7$  лет<sup>33</sup>. Эта величина относительно мала, так что вероятность обнаружения  $\text{Pu}^{244}$  в природе ничтожна. Однако если  $\text{Pu}^{244}$  имеется в природе, его должны сопровождать равновесные количества  $\text{U}^{240}$ ,  $\text{Np}^{240}$ ,  $\text{Pu}^{240}$ ,  $\text{U}^{236}$ ,  $\text{Th}^{232}$ , а также и все продукты его распада. Верхняя граница для  $\text{Pu}^{244}$  в урановой смоляной руде из Конго не больше одной части  $\text{Pu}^{244}$  на  $1,4 \cdot 10^{13}$  частей руды. Так как химические свойства плутония в низших окислительных состояниях похожи на химические свойства тория и элементов редких земель, то возможно, что долгоживущий изотоп  $\text{Pu}^{244}$  может быть найден в рудах этих элементов. Этим и объясняется, что  $\text{Pu}^{244}$  не был обнаружен в рудах урана. В образце плутония, выделенного из Бразильского монацита, на долю  $\text{Pu}^{244}$  приходится не более 14% от содержания  $\text{Pu}^{239}$ . Пеппард, приняв период полураспада  $\text{Pu}^{244}$  равным  $10^8$  лет, подсчитал возможное содержание этого изотопа в Бразильском монаците и нашел для верхней границы величину  $1 : 3,6 \cdot 10^{11}$  (по весу), что указывает на случайное присутствие больших количества этого изотопа во время образования земли. Даймонд и Барнес<sup>34</sup> получили для периода полураспада  $\text{Pu}^{244}$  величину  $(7,6 \pm 2) \cdot 10^7$  лет. Если образование элементов происходило  $5,5 \cdot 10^9$  лет назад, и количество образовавшегося в то время изотопа  $\text{Pu}^{244}$  соответствовало половине количества  $\text{Th}^{232}$ , то в настоящее время отношение  $\text{Th}^{232}$  к  $\text{Pu}^{244}$  в рудах

\* Сущность ТТА-циклов состоит в образовании внутрикомплексных солей  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  с тиофенкарбонилтрифторацетоном, которые можно выделить экстракцией бензолом.

тория можно оценить величиной  $10^{32}$ . Если за период полураспада принять верхнюю границу  $—9,6 \cdot 10^7$  лет, — то количество руды, соответствующее 34 кг тория, может содержать  $\text{Pu}^{244}$  в количестве  $\sim 10^{-13}$  г.

### ИСТОЧНИКИ НЕЙТРОНОВ

При изучении происхождения естественного плутония очень важен вопрос об источниках нейтронов. Главным источником нейтронов в урановых рудах можно, вполне обоснованно, считать самопроизвольное деление урана. Если предположить, что  $\text{Pu}^{239}$  возник в результате захвата нейтронов ядрами  $\text{U}^{238}$ , то найденное содержание  $\text{Pu}^{239}$  оказывается слишком большим, чтобы образование этого изотопа зависело только от потока нейтронов, возникающего в результате самопроизвольного деления естественного урана ( $24,2 \pm 0,5$  делений в 1 г в час)<sup>35</sup>. Исходя из равновесного соотношения  $\text{Pu}^{239} : \text{U}^{238} = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$ , Пеппард вычислил количество образующегося  $\text{Pu}^{239}$  ( $128 \pm 17$  атомов) в час из 1 г  $\text{U}^{238}$ . Число нейтронов, возникающих при делении урана, недостаточно для образования этого количества. Однако поток нейтронов, возникающих при взаимодействии альфа-частиц большой энергии из элементов ряда урана с легкими элементами, такими, как например, бор, кислород, магний, кремний и др., присутствующими в руде, можно пополнять этот недостаток. Кроме того, к общему числу нейтронов добавляются нейтроны, образующиеся под действием космического излучения, а также возникающие из ядер  $\text{U}^{235}$ . Ядро  $\text{U}^{235}$  может захватить нейтрон и само подвергнуться распаду с выделением нескольких нейтронов (в среднем 2,5).

Среднее значение этих источников можно установить лишь с большим трудом, так как здесь имеется много переменных величин (высота рудного наноса, содержание урана, содержание бора, кислорода, магния, кремния и др.). Считая в среднем два нейтрона на одно деление<sup>36</sup> и приняв постоянную деления урана  $1,1 \cdot 10^{16}$  придем к тому, что 1 г  $\text{U}^{238}$  испускает при самопроизвольном делении приблизительно 1,1 нейтронов в минуту. Таким образом, 100 г руды, содержащей 13,5% урана, образуют приблизительно 15 нейтронов в минуту; 1 г урана вместе с продуктами распада испускает приблизительно  $6 \cdot 10^6$  альфа-частиц в минуту, максимальная энергия которых находится в интервале 4,2—7,68 MeV. В 100 г канадской смоляной руды, содержащей 13,5% урана, в результате ( $\alpha, n$ )-реакций могут образовываться 15—20 нейтронов в минуту. Этот выход значительно увеличивается при более высоком содержании легких элементов. Интенсивность нейтронов космического излучения<sup>37</sup> над уровнем моря составляет 0,1 нейтронов на 1  $\text{см}^2/\text{мин}$ . Хотя эта величина может быть и больше, доля нейтронов из космического излучения в общем нейтронном потоке является величиной относительно малой.

Необходимо подчеркнуть, что эти оценки нейтронного потока очень приблизительны хотя бы потому, что константа деления урана, по данным различных авторов<sup>38, 39</sup>, может отличаться от приведенной выше. Кроме того и оценка нейтронного потока ( $\alpha, n$ )-реакций также зависит от ошибки, возникающей вследствие недостаточных знаний химического состава руды и недостатка точных сведений о выходе ( $\alpha, n$ )-реакций. Поэтому истинное значение основных источников может значительно отличаться от описанного.

В урановых рудах с высоким содержанием урана выделяется больше нейтронов, возникающих при делении урана и за счет ( $\alpha, n$ )-реакций, однако высокое содержание урана приводит к тому, что отношение  $\text{Pu}^{239}$  к  $\text{U}^{238}$  в общем остается постоянным. Иначе обстоит дело в случае монацитовых руд. Учитывая низкую концентрацию урана в них, отношение между плутонием и ураном может становиться меньшим, чем в уранинитах. Если основным источником нейтронов считать самопроиз-

вольное деление  $U^{238}$ , то присутствующие в руде другие элементы захватывают нейтроны в большом количестве и только малая доля нейтронов захватывается  $U^{238}$ . Нейтроны, возникающие при самопроизвольном делении  $Th^{232}$ , не возмещают этот недостаток потому, что самопроизвольное деление  $Th^{232}$  во много раз меньше деления урана ( $T_{1/2} 10^{20}$  лет<sup>40</sup>), таким образом вклад нейтронов из  $(\alpha, n)$ -реакций является более существенным. 1 г тория в равновесии с продуктами его распада испускает в минуту  $1,5 \cdot 10^6$  альфа-частиц, способных вступать в  $(\alpha, n)$ -реакцию. Для постоянного отношения  $Pu^{239}$  и урана одним граммом монацита из Северной Каролины должно поглощаться приблизительно 0,4 нейтрона в минуту. Так как отношение  $U$  к  $Th$  в рудах тория уменьшено, возрастает роль нейтронов, возникающих при  $(\alpha, n)$ -реакциях. Эти нейтроны образуют главную долю нейтронного потока. Таким образом, количество возникающих нейтронов в 1 г урана монацитовых руд больше, чем в рудах урана, и нейтроны, поглощаемые другими ядрами, в достаточной мере компенсируются.

Из этого вытекает, что большое содержание элементов, поглощающих нейтроны, и малое содержание урана (или тория) понижают отношение  $Pu^{239}$  к урану. Это правило хорошо подтверждено в случае карнотита и фергусонита. Химический состав карнотита  $K_2(UO_2)_2 \cdot (VO_4)_2 \cdot 3H_2O$  и фергусонита  $Y(Nb, Ta)O_4$  с примесью эрбия, церия, диспрозия, железа, кальция и урана. Эти элементы поглощают нейтроны с высоким эффективным сечением, чем и можно объяснить низкое отношение  $Pu^{239}$  к урану в карнотите и фергусоните, так как только малая доля из общего числа нейтронов использована для образования  $Pu^{239}$ .

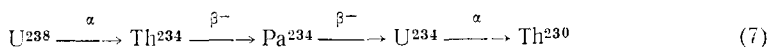
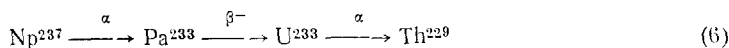
#### ПРИСУТСТВИЕ НЕПТУНИЯ В ПРИРОДЕ

Как уже было сказано, из ядерных свойств нептуния следует, что ни один из его изотопов не может существовать в природе, если только он не возник сравнительно недавно, или же возникает все время в результате радиоактивных процессов, происходящих в рудах тория и урана. Из факта присутствия  $Pu^{239}$  в природе вытекает, что в урановых минералах должны находиться следы  $2,3$  суточного  $Np^{239}$  за счет его непрерывного образования при захвате нейтронов  $U^{238}$ . Наряду с этим Сиборгом была доказана возможность присутствия в урановых минералах  $Np^{237}$  — материнского изотопа радиоактивного ряда  $(4n+1)$ , возникающего в результате образования бета-активного  $U^{237}$  за счет ядерной реакции:



при действии быстрых нейтронов на уран. Вследствие того, что только очень малая доля нейтронов имеет необходимую энергию порядка 6 MeV, возможность образования  $Np^{237}$  значительно уменьшается. Это и приводит к тому, что концентрация  $Np^{237}$  оказывается во много раз меньше концентрации природного  $Pu^{239}$ . Действительно, Пеппард с сотрудниками<sup>41</sup> осуществил выделение  $Np^{237}$  из остатков от переработки урановой смоляной руды из Конго.

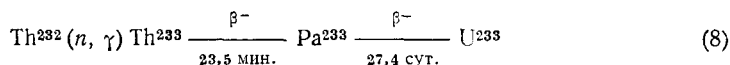
Известно, что при распаде  $Np^{237}$  образуется  $Th^{229}$  ( $T_{1/2} = 7,34 \cdot 10^3$  лет), а  $U^{238}$  распадается до  $Th^{230}$  ( $T_{1/2} = 8,0 \cdot 10^4$  лет):



Периоды полураспада этих изотопов достаточно велики в сравнении с геологическим возрастом рудного слоя, но все же они невелики в мас-

штабе возраста земли. Из этого вытекает, что отношение активностей  $\text{Th}^{229}$  к  $\text{Th}^{230}$  и  $\text{Np}^{237}$  к  $\text{U}^{238}$  будут сходны, если только изотоп  $\text{Th}^{229}$  образовался из  $\text{Np}^{237}$  по реакции (6). Но  $\text{Th}^{229}$  может возникать также и другим путем.

Гарнер, Боннер и Сиборг<sup>42</sup> предположили, что в урановых рудах с малым содержанием тория может возникать другой член  $(4n+1)$  радиоактивного ряда — изотоп  $\text{U}^{223}$ , который образуется по реакции:



и дальше распадается, давая  $\text{Th}^{229}$ . В какой степени эта реакция влияет на содержание  $\text{Th}^{229}$  пока неизвестно.

Ниже приводим весовое отношение тория к урану в руде из Конго, установленное Пеппардом с сотрудниками<sup>41</sup>:

$$\text{Th}^{229} : \text{Th}^{230} = (3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$$

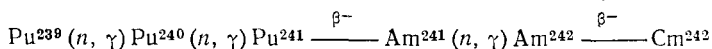
$$\text{Th}^{229} : \text{Th}^{232} = (4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-11}$$

$$\text{U}^{233} : \text{U}^{238} = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-13}$$

Предполагая, что весь находящийся в руде  $\text{U}^{233}$  образовался по реакции (6), было установлено, что в смоляной руде из Конго  $\text{Np}^{237}$  присутствует в концентратах, отвечающих отношению  $\text{Np}^{237}$  к  $\text{U}^{238}$ , равному  $(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-12}$ . Однако не исключена возможность существенного влияния реакции (8). В таком случае истинная концентрация  $\text{Np}^{237}$  может отличаться от приведенной.

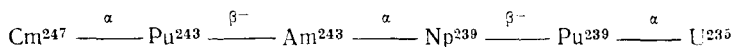
#### ПРИСУТСТВИЕ ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ

Аналогично происхождению  $\text{Pu}^{239}$ ,  $\text{U}^{233}$  и  $\text{Np}^{237}$  в земной коре могут возникать и другие элементы. Изотоп  $\text{Pu}^{239}$  может дальше поглощать нейтроны и постепенно превращаться в другие трансурановые элементы.



Так как содержание  $\text{Pu}^{239}$  в минералах урана и тория очень низко, и поток нейтронов в этих рудах слишком слаб, то есть он не может идти в сравнение с тем, который создается в урановом реакторе, где эти реакции легко осуществимы, — о содержании элементов с более высоким порядковым номером, чем 94, возникающих по  $(n, \gamma)$ -реакциям, могут быть в настоящее время приведены только теоретические данные.

Возможно, что часть  $\text{Pu}^{239}$  является продуктом распада долгоживущего материнского трансплутониевого элемента. Точные данные об этой возможности пока неизвестны, но энергия альфа-распада при переходе к более тяжелым трансурановым элементам имеет тенденцию к повышению, причем соответственно понижается период полураспада. Вследствие этого не представляется возможным, чтобы изотоп плутония или другого тяжелого элемента мог существовать в природе в состоянии, близком к устойчивому, а следовательно, остается мало вероятной возможность образования  $\text{Pu}^{239}$  в качестве продукта распада более тяжелого долгоживущего материнского вещества. Среди изотопов плутония возможным исключением является  $\text{Pu}^{244}$ . Но и его период полураспада в несколько десятков раз меньше возраста земли. Из других трансплутониевых элементов внимание привлекает  $\text{Cm}^{247}$ . Изотоп  $\text{Cm}^{247}$  бета-стабильный и испускает альфа-частицы с периодом полураспада большим  $(4-9) \cdot 10^7$  лет<sup>27</sup>. Из систематики спонтанных делений вытекает, что его период полураспада делением больше, чем у  $\text{Fm}^{255}$   $(6 \cdot 10^8 \text{ лет})$ <sup>43</sup>. Распад  $\text{Cm}^{247}$  идет по схеме:





Если принять, что образование земной материи происходило  $(5-9) \cdot 10^9$  лет тому назад, то количество  $\text{Sm}^{247}$ , образовавшегося в то время вместе с более тяжелыми изотопами  $(4n+3)$  радиоактивного ряда, которые при распаде переходят в  $\text{Sm}^{247}$ , может быть оценено из измеренного непостоянства вариаций в изотопном составе дочерних изотопов с четным массовым числом, а именно  $\text{U}^{235} : \text{U}^{238}$ .

Так как по своим химическим свойствам кюрий похож на редкие земли, то, естественно, нужно искать  $\text{Sm}^{247}$  в минералах редких земель. Если принять, что  $\text{Sm}^{247}$  не разлагается полностью за промежуток времени, больше чем сорокакратный период полураспада, тогда для того, чтобы  $\text{Sm}^{247}$  мог быть обнаружен, он должен был бы обладать периодом полураспада равным  $1,3 \cdot 10^8$  лет. Считали, что возраст земной материи равен  $5 \cdot 10^9$  лет, если же этот возраст составляет  $9 \cdot 10^9$  лет, то период полураспада  $\text{Sm}^{247}$  должен быть равен  $2,2 \cdot 10^8$  лет. Предполагая, что время между образованием  $\text{Sm}^{247}$  и распределением кюрия и урана между отдельными минеральными фазами было меньше, чем 7 периодов полураспада, то измеримое изменение соотношения  $\text{U}^{235} : \text{U}^{238}$  (не менее 2%) может быть обнаружено в минералах редких земель, где отношение редкие земли :  $\text{U} \geq 1000$ . В случае более старых минералов или минералов с низшим содержанием урана это обогащение изотопом  $\text{U}^{235}$  будет более значительным.

Интересно отметить, что такие изотопы, как  $\text{Pu}^{244}$  и  $\text{Sm}^{247}$  вместе с дочерними продуктами распада, могли быть важными источниками радиоактивного тепла в первой половине биллиона лет после их образования<sup>44, 45</sup>. Было подсчитано, что при распаде одного атома  $\text{Pu}^{244}$  до  $\text{Th}^{232}$  выделяется  $6,28 \cdot 10^{-13}$  кал и при распаде  $\text{Sm}^{247}$  до  $\text{U}^{235}$  —  $6,23 \cdot 10^{-13}$  кал (65% энергии при бета-распаде теряется в виде нейтрино).

За исключением долгоживущих изотопов  $\text{Pu}^{244}$  и  $\text{Sm}^{247}$ , встречающиеся в природе изотопы трансурановых элементов возникают из урана и тория либо при радиоактивном распаде, либо при облучении нейтронами. Естественно, что это наводит на мысль, присутствовали ли когда-нибудь в природе элементы тяжелее урана и только благодаря своим небольшим периодам полураспада не сохранились до настоящего времени. Этот вопрос, тесно связанный с проблемой образования элементов, до сих пор полностью не решен. Обнаружение технеция в спектрах некоторых звезд и солнца подтвердило теорию, что тяжелые элементы все время образуются в звездах вследствие ядерных процессов, так как самый долгоживущий изотоп этого элемента  $\text{Tc}^{99}$  обладает периодом полураспада только  $2,4 \cdot 10^5$  лет. Предполагается, что образование тяжелых элементов происходит при взрыве сверхновых звезд. Большой шаг в этом направлении был сделан при исследовании сверхновых звезд класса I<sup>46, 47</sup>. Эти звезды характерны высоким максимумом светимости. Спустя 50—100 дней после максимума, в течение последних 600 дней зависимость логарифма светимости от времени принимает линейный характер, другими словами, характеризуется «периодом полураспада» равным  $55 \pm 1$  дней<sup>48</sup>. Это, естественно, наводит на мысль, что энергия в этих звездах возникает при распаде какого-нибудь радиоактивного изотопа с периодом полураспада  $\sim 55$  дней. Такими изотопами могут быть  $\text{Be}^7$ ,  $\text{Sr}^{89}$ , но так как энергия распада этих изотопов небольшая (57 и 600 keV соответственно), для обеспечения огромного количества энергии, излучаемой звездой, потребуется такое количество изотопов, что количество продуктов распада значительно превысит их космическую распространенность<sup>49, 50</sup>. В 1952 г. при взрыве водородной бомбы<sup>51</sup> был обнаружен изотоп  $\text{Cf}^{254}$ , который образуется из урана под действием сильного потока нейтронов.  $\text{Cf}^{254}$  — бета-стабильный изотоп, период полураспада его спонтанного деления равен  $56,2 \pm 0,7$  дней<sup>52</sup>,  $(60 \pm 10)$  дней<sup>33</sup>,  $(85 \pm 15)$  дней<sup>43</sup>, что находится в хорошем согласии с наблюдаемой астрофизической величиной  $55 \pm 1$  дней. Альфа-активность

при этом не наблюдалась, но это естественно, так как из теоретических соображений период полураспада этого изотопа порядка  $10^2$  лет<sup>43</sup>. При одном акте деления выделяется энергия 200 MeV, так что  $10^{47}$  эрг (энергия, излучаемая звездой) отвечает распаду  $10^{29}$  г  $\text{Cf}^{254}$ , что находится в согласии с наблюдаемой космической распространенностью для продуктов деления.

Важно выяснить, каким образом возникает  $\text{Cf}^{254}$ . Можно предположить, что процесс идет так же как и при получении искусственного изотопа, т. е. путем поглощения нейтронов, которые образуются вследствие ядерных реакций, протекающих при звездных температурах. Присутствующий в звездной материи в достаточном количестве изотоп  $\text{Fe}^{56}$ , который обладает высоким сечением поглощения нейтронов, захватывает нейтроны до насыщения, лежащего ниже порога нейтронной неустойчивости, который наступает при  $N=0,7$  и  $Z=0,3$  А. Образующееся ядро подвергается бета-распаду и вновь поглощает нейтрон. Ввиду перенасыщенности нейтронами, времена бета-распадов не превышают 0,1 сек., так что образование  $\text{Cf}^{254}$  длится  $\sim 7$  сек. Взрыв звезды имеет скорость приблизительно  $10^3$  км·сек<sup>-1</sup>. Так как радиус звезды  $10^{10}$ — $10^{11}$  см, то получается промежуток 10—100 сек., которого вполне достаточно для того, чтобы произошел синтез  $\text{Cf}^{254}$ . Иные классы звезд не обладают условиями, необходимыми для образования  $\text{Cf}^{254}$  в количестве, которое могло бы быть решающим в поведении звезд.

При взрыве сверхновых звезд возникают и другие тяжелые элементы. Но исходя из их ядерных свойств они не могут играть такую же роль в поведении звезды после взрыва. Возможным исключением является изотоп  $\text{Sm}^{250}$ , который во многих отношениях похож на  $\text{Cf}^{254}$ <sup>52</sup>. Можно ожидать, что он также в преобладающей степени распадается спонтанным делением, а не альфа-распадом.

Предсказанный период полураспада для альфа-распада  $\text{Sm}^{250}$   $\sim 10^5$  лет, для спонтанного деления  $(1-10) \cdot 10^4$  лет. Деление  $\text{Sm}^{250}$  может быть важным источником энергии в старых «остатках» сверхновых звезд типа I, таких как Крабовидная туманность, которая, по-видимому, является остатком звезды «Гостя» — сверхновой звезды 1054 года. Крабовидная туманность излучает  $5,7 \cdot 10^{42}$  эрг/год или приблизительно в  $10^5$  раз меньше, чем в первоначальный момент. Если количества  $\text{Cf}^{254}$  и  $\text{Sm}^{250}$ , образовавшихся при взрыве, были равны, тогда в настоящее время излучение, возникающее при спонтанном делении  $\text{Sm}^{250}$ , будет составлять  $10^{-5}$  долю первоначальной энергии  $\text{Cf}^{254}$  и может быть источником всей энергии, излучаемой Крабовидной туманностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. G. Druce, Chem. News, **131**, 273 (1925).
2. F. H. Loring, J. F. G. Druce, там же, **131**, 321 (1925).
3. F. H. Loring, J. F. G. Druce, там же, **131**, 337 (1925).
4. F. H. Loring, там же, **131**, 338 (1925).
5. O. Koblic, Chem. Obzor, **9**, 129 (1934).
6. I. Noddak, Angew. Chem., **47**, 653 (1934).
7. O. Koblic, Chem. Obzor, **9**, 146 (1934).
8. H. Hulubei, Y. Cauchois, C. r., **207**, 333 (1938).
9. H. Hulubei, Y. Cauchois, C. r., **209**, 476 (1939).
10. W. Wahl, Science, **93**, 16 (1941).
11. J. Joly, Nature, **109**, 517 (1922).
12. J. Joly, там же, **109**, 578 (1922).
13. J. Joly, там же, **109**, 711 (1922).
14. J. Joly, Proc. Roy. Soc. London, **A 102**, 682 (1923).
15. S. Imori, J. Yoshimura, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research Tokyo, **5**, 11 (1926).
16. C. Mahadevan, Indian J. Phys., **1**, 445 (1927).
17. G. H. Henderson, Phys. Rev., **45**, 216 (1934).
18. G. H. Henderson, L. G. Turnbull, Proc. Roy. Soc. London, **A1 45**, 582 (1934).
19. H. Ziegert, Ztschr. Physik, **46**, 668 (1928).

20. G. Dieck, там же, **90**, 21 (1934).
21. J. Schintlmeister, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Kb., Abt. IIa, **144**, 475 (1935).
22. J. Schintlmeister, Osterr. Chem. Ztg., **41**, 315 (1938).
23. Актиниды; под ред. Г. Сиборга, Дж. Каца, ИЛ, М., 1955, стр. 182.
24. B. Gysae, H. Korsching, Ztschr. Naturforsch., **2a**, 475 (1947).
25. B. Gysae, там же, **5a**, 530 (1950).
26. G. T. Seaborg, M. L. Perlman, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1571 (1948).
27. C. S. Garner, N. A. Boner, G. T. Seaborg, там же, **70**, 3453 (1948).
28. S. D. Chatterjee, Indian J. Phys., **32**, 363 (1949).
29. G. T. Seaborg, C. A. Levine, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3278 (1951).
30. D. F. Peppard, там же, **73**, 2529 (1951).
31. И. Е. Старик, А. П. Ратнер, М. А. Пасквик, Ф. Л. Гинзбург, Геохимия, **2**, 142 (1957).
32. C. A. Levine, A. Ghiorso, G. T. Seaborg, Phys. Rev., **77**, 296 (1950).
33. W. C. Bentley, и сотрудники (Доклад № 809, представленный США на Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женевы, 1955).
34. H. Diamond, R. F. Barnes, Phys. Rev., **101**, 1064 (1956).
35. W. J. Whitehouse, Galbraith, Phil. Mag., **41**, 429 (1950).
36. G. Sharif-Goldhaber, G. Klaiber, Phys. Rev., **70**, 229 (1946).
37. C. S. Montgomery, D. D. Montgomery, там же, **56**, 10 (1939).
38. Физика деления атомных ядер, Приложение № I к журналу «Атомная энергия» за 1957, К. А. Петряк, Спонтанное деление тяжёлых ядер, стр. 152.
39. Б. Д. Кузьминов, ЖЭТФ, **37**, 406 (1959).
40. А. В. Подгурская, там же, **28**, 503 (1955).
41. D. F. Peppard, G. W. Mason, P. R. Gray, J. F. Meach, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6081 (1952).
42. H. Diamond, A. M. Friedman, J. E. Gindler, P. R. Fields, Phys. Rev., **105**, 679 (1957).
43. A. Ghiorso (Доклад № 718, представленный США на Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955 г.).
44. D. B. Rosenblat, Phys. Rev., **91**, 1474 (1953).
45. H. C. Urey, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **41**, 127 (1955).
46. G. R. Burbridge, F. Hoyle, E. M. Burbridge, R. F. Christy, W. A. Fowler, Phys. Rev., **103**, 1145 (1956).
47. S. Temsvary, Naturwiss., **44**, 321 (1957).
48. W. Baade, Astrophys. J., **102**, 309 (1945).
49. L. B. Borst, Phys. Rev., **78**, 807 (1950).
50. J. M. Hollander, M. L. Perlman, G. T. Seaborg, Revs. Mod. Phys., **25**, 469 (1953).
51. P. R. Fields, Phys. Rev., **102**, 180 (1956).
52. J. R. Huizenga, H. Diamond, Phys. Rev., **107**, 1087 (1957).

Химический факультет  
кафедра радиохимии  
МГУ им. М. В. Ломоносова