

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P14-84-299

Я.Бразевич, Лю Зай Ик, Г.М.Осетинский,  
А.Пурэв, Д.Чултэм

ЗАМЕЩЕНИЕ КАЛЬЦИЯ  
В КОСТЯХ ДИНОЗАВРА  
ДВУХВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ УРАНИЛА

Направлено в журнал "Геохимия"

1984

## ВВЕДЕНИЕ

В<sup>1/</sup> была обнаружена значительная радиоактивность ископаемых костей динозавров и показано, что спектр гамма-лучей, излучаемый этими костями, относится к радию-226. Однако вопрос о том, находится ли этот радий /элемент, являющийся химическим аналогом кальция/ в составе древних костей или наблюдаемая радиоактивность обусловлена присутствием в костях динозавров равновесного урана, остается неразрешенным. Для выяснения этого вопроса проводились эксперименты по регистрации осколков деления урана-235 под действием нейтронов<sup>2/</sup>, регистрации гамма-лучей от прямого распада урана-235, т.е. гамма-лучей с энергией 185 кэВ<sup>3/</sup>, а также регистрации продуктов  $^{238}\text{U}(\text{n},\gamma)$  и  $^{235}\text{U}(\text{n},f)$ <sup>4/</sup>. В цитируемых работах впервые было показано, что в костях динозавра содержится большое количество / $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  г/г/ урана. Для объяснения природы столь больших примесей этого элемента была выдвинута гипотеза о накоплении урана в костях динозавров в результате геохимического процесса изоморфного замещения атомов кальция двухвалентными ионами уранила  $\text{UO}_2^{++}$  из почвенной воды. Дело в том, что ископаемая кость динозавра практически не содержит органического компонента и представляет собой сложный минерал, в состав которого входит гидрооксипапатит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  - трехзамещенный фосфорнокислый кальций. При изоморфизме атомы кальция могут замещаться ионами других элементов второй группы Периодической системы, такими, как  $\text{Be}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Ra}^{++}$ , и обнаружение их в костях динозавров было бы хорошим подтверждением этой гипотезы. Скорость химической реакции замещения должна зависеть как от времени соприкосновения кости с природной водой и от концентрации в ней указанных атомов, так и от ряда физических факторов: координационного числа, радиуса и валентности иона, гибридизации электронных орбиталей и межатомных расстояний. Важное значение имеют данные о типе решетки и о структуре минерала, составляющего древнюю кость. К сожалению, ни одна из этих величин неизвестна и единственно доступным для нас направлением исследований, которое в какой-то степени может подтвердить правильность выдвинутой гипотезы, является определение элементного состава в костях динозавра.

Этой задаче и посвящена настоящая работа, в которой приводится определение концентрации  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{U}$ , которое проводилось методом детектирования характеристического рентгеновского излучения, образуемого при облучении исследуемых костей пучком протонов с энергией 2-3 МэВ. Наряду с указанными измерениями

в работе приведены, в целях сравнения, данные по элементному составу костей овец, обитающих в настоящее время в этих же районах МНР, где найдены исследуемые ископаемые.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Как указывалось, определение элементного состава костей динозавра проводилось методом измерения характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого пучком протонов с энергией 2-3 МэВ. При указанном возбуждении происходит вырывание электронов с оболочек атома. На освободившееся место переходят электроны других оболочек, что и сопровождается рентгеновским излучением с энергией, соответствующей этому переходу. Между выходом  $Y_{i,s}$  характеристического рентгеновского излучения  $i$  линии  $s$  серии (K, L, M...) элемента, входящего в состав мишени, и числом атомов элемента этой мишени /для случая тонкой мишени, когда ее толщина  $\leq 1 \text{ мг/см}^2$ / существует соотношение вида:

$$Y_{i,s} = \sigma_{i,s} (E_0) n_p N^M C_{ABC} \epsilon_\lambda \frac{\Delta\Omega}{4\pi}, \quad /1/$$

где  $\sigma_{i,s} = \sigma_s P_{i,s}$  - сечение выхода характеристического рентгеновского излучения для  $i$ -линии  $s$ -серии исследуемого элемента,  $\sigma_s$  - сечение выхода характеристического рентгеновского излучения  $s$ -серии исследуемого элемента,  $P_{i,s}$  - относительная вероятность испускания  $i$ -го излучения при заполнении вакансий в  $s$ -оболочке,  $\sigma_s = \sigma_{\text{ион}} \omega_s$ , где  $\sigma_{\text{ион}}$  - сечение ионизации  $s$ -оболочки,  $\omega_s$  - выход флуоресценции в  $s$ -оболочке,  $n_p$  - число протонов, падающих на мишень,  $N^M$  - число атомов исследуемого элемента /ат./см<sup>2</sup>,  $C_{ABC}$  - коэффициент, учитывающий поглощение излучения на пути от мишени к детектору /поглощение в окошках камеры и детектора в воздухе, в фильтрах/,  $\epsilon_\lambda$  - эффективность регистрации излучения с длиной волны  $\lambda$ ,  $\Delta\Omega$  - телесный угол от мишени к детектору. При неизменной геометрии эксперимента произведение  $C_{ABC} (\Delta\Omega/4\pi) \epsilon_\lambda$  - величина постоянная, определяемая калибровочными измерениями.

Согласно уравнению /1/, для определения  $N^M$  необходимо знание величин  $Y_{i,s}$ ,  $\sigma_i$ ,  $n_p$  и величины  $C_{ABC} (\Delta\Omega/4\pi) \epsilon_\lambda = \epsilon$ . Величина  $Y_{i,s}$  определялась по измерению площади  $i$  линии  $s$ -серии энергетического спектра рентгеновского излучения, получаемого на многоканальном анализаторе импульсов. Величина этой площади определялась по специальной программе на ЭВМ. Величина  $\sigma_s$  бралась из таблиц  $\sigma_i = f(E)/Z$ , составленных нами в результате усреднения в опубликованных данных по этим зависимостям /5/. Эффективность детектирования определялась по измерению выхода характеристического рентгеновского излучения от стандартных мишеней, число атомов которых известно. Расчет  $\epsilon$  приводится по форму-

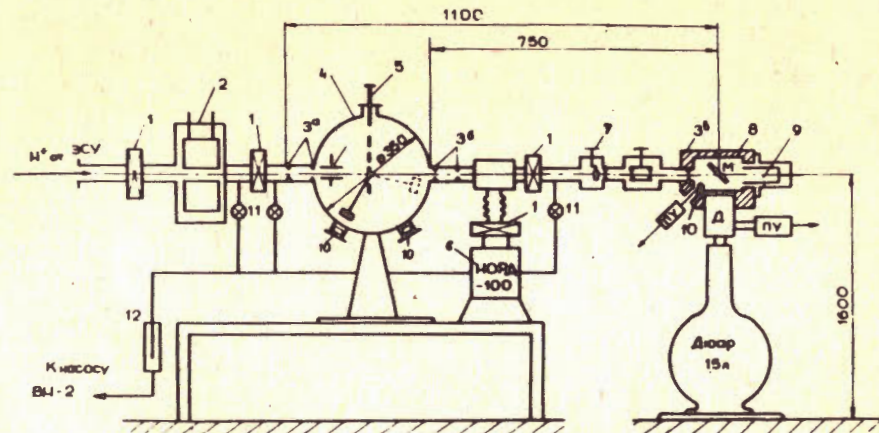


Рис.1. Схема опыта. 1 - вакуумные затворы, 2 - азотная ловушка, 3/а-г/ - коллиматоры, 4 - промежуточная камера, 5 - пластины для модуляции пучка, 6 - насос высокого вакуума, 7 - прибор для наблюдения за пучком, 8 - камера ХРИ, 9 - цилиндр Фарадея, 10 - Si-детектор, 11 - вакуумные вентили, Д - детектор, ПУ - предусилитель.

ле /1/, где  $\sigma_{\text{г}}^{\text{см}}$  для стандартной мишени взято из /5/. Схема опыта представлена на рис.1. Как видно, пучок протонов от ускорителя, пройдя участок ионпровода, попадает на многопозиционную мишень, находящуюся в центре камеры реакции. На участке ионпровода от раздаточного магнита до камеры пучок ионов формируется четырьмя диафрагмами, две последние из которых - сменные. Число частиц, падающих на мишень, определяется по измерению тока пучка. Для обеспечения этих измерений многопозиционная мишень изолировалась от корпуса и присоединялась к интегратору тока. При исследовании тонких мишеней /во время прохождения через них пучка протонов/ ток пучка измерялся цилиндром Фарадея, установленным за держателем образцов. Цилиндр и держатель мишеней электрически соединены между собой. Для исключения ошибок в измерении тока, связанных с рассеянием протонов при прохождении ими этой мишени, держатель окружен цилиндром /на рис. не показано/, собирающим эти протоны. Диаметр выходного отверстия цилиндра обеспечивает выход частиц строго в пределах телесного угла Фарадея. Под углом 90° по отношению к падающему пучку протонов /45° по направлению к плоскости мишени/ на расстоянии 50 мм от центра мишени камера рассеяния имеет отверстие, перекрываемое фольгой металлизированного майлара толщиной 25 мкм. Под этим же углом за фольгой установлен Si(Li)-детектор рентгеновского излучения. Импульсы от детектора через предусилитель и усилитель направляются на многоканальный анализатор импульсов,

где они записываются для последующей обработки на ЭВМ. Блок-схема спектрометрического тракта включает в себя также счетчик живого времени, который суммирует мертвое время детектирования в предусилителе, усилителе и многоканальном анализаторе импульсов, а также автоматически выдает "живое время" счета на световое табло этого прибора. Схема обеспечивает постоянство разрешения и сохранение положения энергетических спектров рентгеновского излучения на многоканальном анализаторе импульсов при скорости счета до  $10^4$  имп./с. Энергетическое разрешение спектрометра, измеренное на линии 6,54 кэВ, составляет 210-215 эВ. Следует заметить, что при измерении характеристического рентгеновского излучения существен вклад тормозного излучения протонов и электронов. Для уменьшения или поглощения низкоэнергетической части рентгеновского излучения использовались фильтры из майлара /100 и 200 мкм/ и кремния толщиной 230 мкм. Применение майлара потребовало составления таблиц коэффициентов пропускания при прохождении рентгеновского излучения различных энергий. Подробное описание методики измерений и методики составления указанных таблиц представлено в нашей работе<sup>6/</sup>. Как уже указывалось, в работе использовались мишени с толщиной  $\leq 1$  мг/см<sup>2</sup>. С этой целью кости динозавра размельчались до минимально возможных размеров. Полученный мелкодисперсный порошок смешивался с водой /двойной дистиллят, пропущенный через ионообменную колонку/ и выливался в сосуд, на дне которого помещались рамки с тонкими пленками майлара /3 мкм/. В результате медленного осаждения взвешенных в воде частиц и последующего испарения воды на поверхности майлара оседал тонкий слой порошка. Вес вещества, знание которого необходимо для расчета концентрации, определялся на основании взвешивания с точностью в 0,05 мг. На рис.2 представлен типичный энергетический спектр характеристического рентгеновского излучения /ХРИ/ при бомбардировке мишени толщиной 0,8 мг/см<sup>2</sup> пучком протонов с энергией 3,0 МэВ. Как видно из рисунка, на спектре ХРИ костей динозавра четко видны пики, соответствующие Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, As, U, Sr, Y, Yb, Ba. На рис.3 представлен спектр ХРИ кости овцы при облучении протонами той же энергии, из которого видно отсутствие в костях урана, бария и присутствие малого количества стронция. В таблице приведены концентрации элементов в кости динозавра и кости овцы.

Базируясь на результатах, представленных в этой таблице, можно сделать следующее заключение.

1. Большое количество стронция, бария и урана в костях динозавров указывает на возможность проявления гипотезы изоморфного замещения кальция ионами двуокиси шестивалентного урана  $UO_2^{++}$ , имеющими одинаковую с ним валентность. Однако близость значений ионных радиусов  $Ca^{+2}$  и  $U^{+4}$  /1,06 Å и 1,05 Å/ дает основание предположить, что в реакции замещения с кальцием участвует и четырехвалентный уран. Ионные радиусы  $Sr^{++}$  и  $Ba^{++}$  значи-

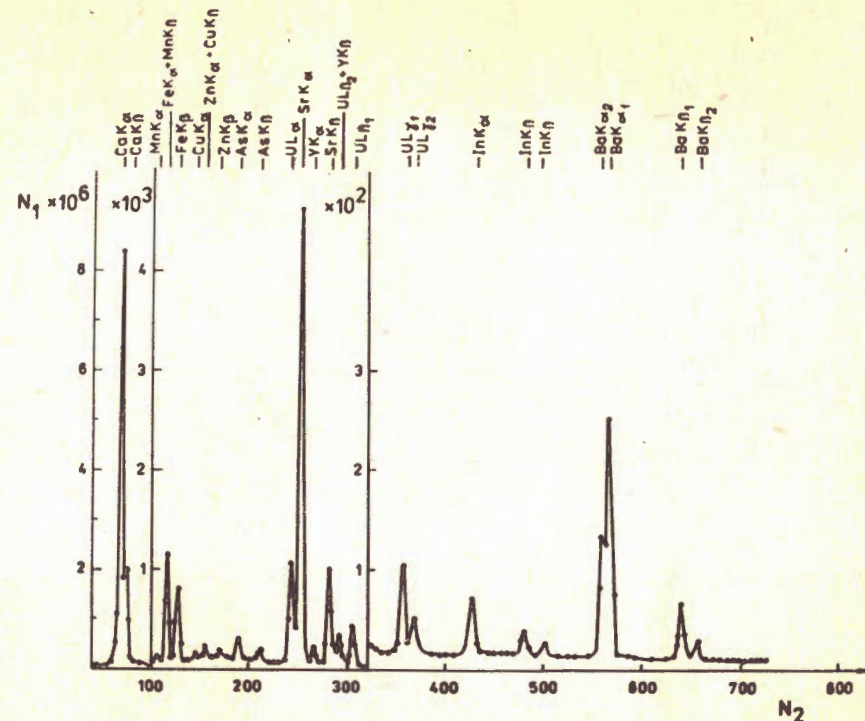


Рис.2. Рентгеновский спектр элементов, входящих в состав кости динозавра. По оси абсцисс - каналы многоканального анализатора импульсов. По оси ординат - число отсчетов в канале.

тельно больше радиуса  $Ca^{++}$  1,49 Å и 1,43 Å. Поэтому, если допустить замещение Ca этими ионами, то не исключено, что в подобной реакции замещения участвуют и ионы уранила  $UO_2^{++}$ . В этой связи было бы весьма интересно исследовать накопление более легких ионов, таких, как  $Be^{++}$  или  $Mg^{++}$ , имеющих меньшие радиусы /0,34 Å и 0,78 Å соответственно/. Однако такого рода измерения выходят за пределы экспериментальных возможностей принятого нами метода измерений.

Обращает на себя внимание наличие в ископаемой кости большого количества железа. Хотя железо является весьма распространенным элементом в различных природных объектах, наблюдаемое явление может быть связано с остаточными продуктами разложения органической компоненты кости, сохранившейся в ее пористой структуре. Не исключено, что мы имеем дело с атомами железа, когда-то входившими в состав гемоглобина крови динозавра.

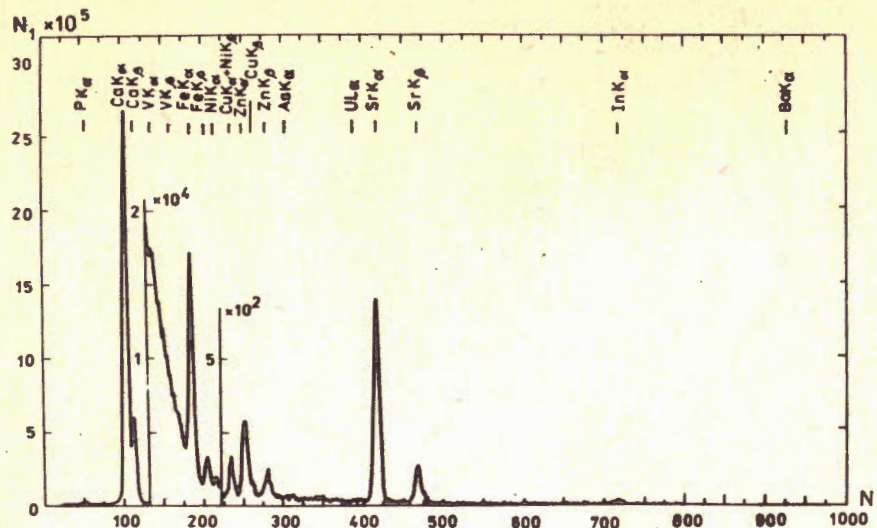


Рис.3. Рентгеновский спектр элементов, входящих в состав кости овцы. Обозначения на координатных осях аналогичны предыдущим.

Таблица

Элементы	Концентрация элементов в г/г	
	Кость динозавра	Кость овцы
Ca	0,16±0,01	0,066
Mn	4,55·10 <sup>-4</sup>	-
Fe	4,55±0,36/·10 <sup>-3</sup>	2,45·10 <sup>-4</sup>
Cu	1,37·10 <sup>-5</sup>	5,88·10 <sup>-5</sup>
Zn	3,89·10 <sup>-5</sup>	1,2·10 <sup>-4</sup>
As	2,34·10 <sup>-5</sup>	4,6·10 <sup>-4</sup>
Sr	8,27±0,74/·10 <sup>-4</sup>	2,38·10 <sup>-4</sup>
Ba	4,29±0,2/·10 <sup>-3</sup>	1,78·10 <sup>-5</sup>
U	5,29±0,7/·10 <sup>-4</sup>	<1,3·10 <sup>-5</sup>

2. Заключение о химической формуле урана, бария и стронция в костях динозавров, по-видимому, может быть сделано после детального структурного анализа костного кристалла, результат которого помог бы выяснить роль геохимического и биологического механизмов, определяющих появление этих элементов в составе костей.

3. Проведенный анализ показал, что в спектре характеристического рентгеновского излучения костей динозавров не наблюдаются линии, относящиеся к редкоземельным элементам /т.е. элементам с  $57 \leq Z \leq 71$ /, хотя их присутствие в костях с позиций теории изоморфного замещения следовало бы наблюдать, тем более, что по данным нейтронно-активационного анализа /4/ они наблюдались. Однако их отсутствие в спектре характеристического рентгеновского излучения в нашем эксперименте можно отнести за счет методической особенности принятого нами метода измерений, исключая эту возможность.

В заключение авторы выражают благодарность коллективу эксплуатации ускорителя ЭГ-5, обеспечившему бесперебойную его работу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Jawogowski Z., Pensko J. Nature, 1976, 214, p.161.
2. Отгонсурэн О., Перелыгин В.П., Чултэм Д. АЭ, 1970, т.29, вып.4.
3. Гунаажав Т. и др. АЭ, 1973, т.35, вып.2.
4. Самбуудорж Д., Содов Ц., Чултэм Д. Ученые записки МОНГУ, № 42, 1972.
5. Бразевич Э. и др. ОИЯИ, Б1-18-81-320, Дубна, 1981.
6. Бразевич Э. и др. ОИЯИ, Б1-18-81-438, Дубна, 1981.

Рукопись поступила в издательский отдел  
28 апреля 1984 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

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

	Труды VI Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1978 /2 тома/	7 р. 40 к.
	Труды VII Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц, Дубна, 1980 /2 тома/	8 р. 00 к.
D11-80-13	Труды рабочего совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике, Дубна, 1979	3 р. 50 к.
D4-80-271	Труды Международной конференции по проблемам нескольких тел в ядерной физике. Дубна, 1979.	3 р. 00 к.
D4-80-385	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1980.	5 р. 00 к.
D2-81-543	Труды VI Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1981	2 р. 50 к.
D10,11-81-622	Труды Международного совещания по проблемам математического моделирования в ядерно-физических исследованиях. Дубна, 1980	2 р. 50 к.
D1,2-81-728	Труды VI Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 60 к.
D17-81-758	Труды II Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1981.	5 р. 40 к.
D1,2-82-27	Труды Международного симпозиума по поляризаационным явлениям в физике высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 20 к.
P18-82-117	Труды IV совещания по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981.	3 р. 80 к.
D2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
D9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
D3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.
D2,4-83-179	Труды ХУ Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Дубна, 1982.	4 р. 80 к.
	Труды УШ Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Протвино, 1982 /2 тома/	11 р. 40 к.
D11-83-511	Труды совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1982.	2 р. 50 к.
D7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р. 55 к.
D2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р. 00 к.

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

Бразевич Я. и др.

P14-84-299

Замещение кальция в костях динозавра двухвалентными ионами уранила

Определено содержание Ca, Sr, Ba, U в костях динозавра. Определение концентрации проводилось методом детектирования характеристического рентгеновского излучения при облучении костей пучком протонов с энергией 2-3 МэВ.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод О.С.Виноградовой

Braziewicz J. et al.

P14-84-299

C Exchange in Sinosaurus Bones  
by Two-Valence Uranile Ions

The concentrations of Ca, Sr, Ba and U elements in bones of dinosaur have been measured by proton induced X-ray analysis (PIXE) using proton beams with energies from 2 to 3 MeV. Using derived results, the possibility of existing the geochemical mechanism of exchanging the Ca atoms by two-atomicity U ions is discussed.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984