

3-426

2322/2-77



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

20/11-77

P6 - 10589

И.Звара, Г.Н.Флеров, Б.Л.Жуйков, Т.Реетц,  
М.Р.Шалаевский, Н.К.Скобелев

ОПЫТЫ ПО ХИМИЧЕСКОМУ КОНЦЕНТРИРОВАНИЮ  
НОВОГО СПОНТАННО ДЕЛЯЩЕГОСЯ НУКЛИДА  
ИЗ ВЕЩЕСТВА МЕТЕОРИТА АЛЛЕНДЕ

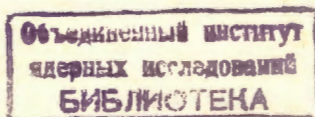
1977

P6 - 10589

И.Звара, Г.Н.Флеров, Б.Л.Жуйков, Т.Реетц,  
М.Р.Шалаевский, Н.К.Скобелев

ОПЫТЫ ПО ХИМИЧЕСКОМУ КОНЦЕНТРИРОВАНИЮ  
НОВОГО СПОНТАННО ДЕЛЯЩЕГОСЯ НУКЛИДА  
ИЗ ВЕЩЕСТВА МЕТЕОРИТА АЛЛЕНДЕ

*Направлено в ЯФ*



Звара И. и др.

Р6 - 10589

Опыты по химическому концентрированию нового спонтанно делящегося нуклида из вещества метеорита Алленде

В предположении, что новый нуклид относится к сверхтяжелым элементам, вещество метеорита нагревали в токе водорода и кислорода до 1000°C и собирали возогнанные продукты. В этих условиях извлекались химические гомологи элементов 112-118 и другие летучие элементы.

Спонтанно делящаяся активность возгона, измеренная с помощью пропорциональных счётчиков, составила 0,02 распада/сутки в расчёте на килограмм метеоритного вещества. Это близко к данным Флерова и др., полученным при измерении активности нового излучателя в исходном материале метеорита Алленде с помощью счётчиков множественного испускания нейтронов.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Zvara I. et al.

Р6 - 10589

Experiments on Chemical Concentration of the New Spontaneously Fissioning Nuclide from the Allende Meteorite Matrix

At the assumption that the new nuclide belongs to superheavy elements, the meteorite material was heated in hydrogen and oxygen at 1000°C and the evaporated fraction was collected. At these conditions the chemical homologs of the elements 112-118 as well as other known volatile elements are extracted.

Spontaneous fission activity of the sublimate was measured with the use of proportional counters and found to be about 0.02 decays/day per kilogram of the meteorite material. This value is close to the results of Flerov et al. who measured the activity of the new emitter in the starting material using neutron multiplicity counters.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

В работе Флерова и др.<sup>1</sup> сообщается об обнаружении в веществе некоторых метеоритов нового спонтанно делящегося нуклида. Этот результат был получен в ходе исследований, которые направлены на поиск сверхтяжелых элементов /СТЭ/ в природных материалах<sup>2-5</sup>. На основании теоретических оценок можно предположить<sup>2</sup>, что у элементов с атомным номером, близким 114, существуют долгоживущие изотопы, которые могли бы и поныне сохраниться с момента нуклеосинтеза, в отличие от уже известных трансурановых элементов. Основным методом поиска служит детектирование спонтанного деления, так как можно ожидать, что если не сам долгоживущий сверхтяжелый элемент, то продукты его распада делятся спонтанно.

В большинстве работ по предсказанию химических свойств СТЭ<sup>5-7</sup> сделан вывод о том, что элементы 112-118 должны обладать значительной летучестью в элементарном состоянии, подобно своим гомологам Hg-Rn. Поэтому перспективными с точки зрения поиска СТЭ представлялись<sup>8</sup>, помимо других объектов, метеориты типа углистых и неравновесных хондритов, которые, по видимому, близки по составу к первичному веществу протопланетной туманности. Известно, что они не обеднены летучими элементами In, Bi, Tl, Pb, I, Br, в отличие от метеоритов других типов и многих земных пород.

Флеров и др.<sup>1</sup> проводили поиск новых спонтанно делящихся излучателей в углистых хондритах Ефремовка, Саратов, Алленде, детектируя акты спонтанного деления по мгновенным нейтронам деления<sup>9</sup>. Для образцов названных метеоритов весом около десяти килограммов

наблюдалась скорость счета на уровне одного события за несколько суток, что все же на порядок выше, чем можно объяснить содержанием в этих метеоритах урана  $/2 \cdot 10^{-6} \%$  - единственного известного в природе спонтанно делящегося элемента. Более того, было найдено, что среднее число мгновенных нейтронов деления  $\bar{\nu}$  в зарегистрированных событиях при измерении метеорита Алленде находится в интервале 4-10, в то время как при спонтанном делении урана эта величина равна 2.

В предположении, что новый излучатель является сверхтяжелым элементом, мы в настоящей работе предприняли попытку выделения его вместе с известными летучими элементами из нескольких килограммов этого метеорита. Углистый хондрит Алленде /тип СЗ/ - самый большой метеорит этого класса. Общий вес всех образцов, собранных после падения в Мексике в феврале 1969 года  $/10/$ , больше 2000 кг.

Принцип методики выделения основан на том, что элементы 112-118 должны относительно легко улетучиваться в атмосфере водорода. Есть основания считать  $/11,12/$ , что все они должны превосходить по летучести таллий. Некоторые из них /а также отдельные более легкие трансактинидные элементы/ могут возгораться и в атмосфере кислорода. В то же время все известные элементы, дающие спонтанное деление, так же как и основные компоненты матрицы метеорита  $/34\% \text{SiO}_2$ ,  $25\% \text{MgO}$ ,  $27\% \text{FeO}$ ,  $3\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\% \text{CaO}$   $/10,13/$ , обладают в этих условиях несравненно более низкой летучестью.

Еще одним общим свойством большинства СТЭ является, по-видимому, образование сульфидов, нерастворимых в разбавленных кислотах или щелочах  $/5-7/$ .

### МЕТОДИКА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

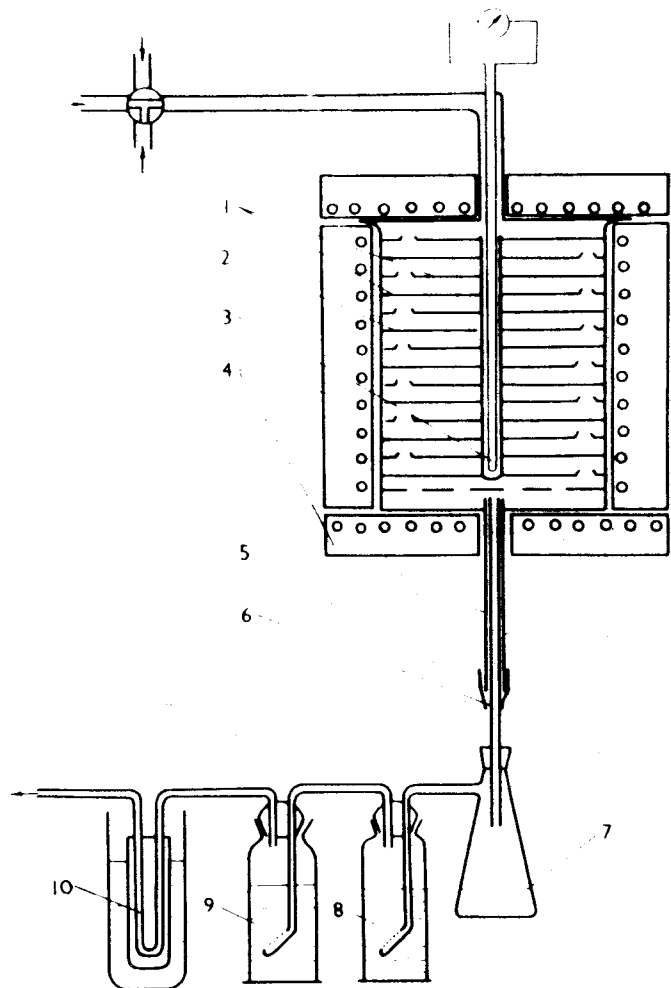
Образцы метеорита Алленде \* были измельчены в стальной ступке. В опыте использовался просеянный порошок со средним размером частиц 20 мкм.

\* Авторы благодарны д-ру Р.Кларку /Музей естественной истории, Вашингтон/ и проф. Е.Л.Кринову, которые оказали неоценимую помощь в приобретении этого материала.

Установка для химической переработки изображена на рисунке. Порцию примерно в килограмм порошка метеоритного вещества слоем толщиной около 3 мм помещали на 27 тарелок диаметром каждая 11 см из нержавеющей стали, которые стопкой без зазора по ободу вставляли в стальной цилиндрический сосуд высотой 16 см. В тарелках имелись отверстия, расположенные так, чтобы поток газа, пропускаемого через сосуд, проходил последовательно над каждой тарелкой. Такая конструкция была выбрана на основании предварительных опытов, показавших, что летучие элементы извлекаются достаточно полно и быстро, если толщина слоя порошка составляет около 3 мм. В сосуде с помощью трех печей сопротивления поддерживалась температура  $1000 \pm 50$  °C /порошок метеорита спекается уже при  $1100$  ° и плавится около  $1200$  °/. Сосуд нагревали в течение 40-70 ч попеременно по 8-12 ч в токе смеси  $\text{H}_2 + \text{He}$  /в объемном соотношении 10:1/ и смеси  $\text{O}_2 + \text{He}$  /10:1/. Таким образом, многократно осуществлялось превращение  $\text{FeO}$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и обратно и достигалось разрушение кристаллической структуры вещества. При этом значительно возрастает скорость выделения летучих элементов в газовую фазу. В опытах использовали технический гелий и кислород, водород получали в аппарате Киппа  $(\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4)$ . Газ подавался в сосуд сверху с расходом до 15 л/ч, на выходе же из сосуда скорость его была всего 0,5 - 1,5 л/ч /при нормальных условиях/, т.к. большая часть газа расходовалась на окисление или же восстановление соединений железа в метеорите.

На выходе из сосуда в стальную трубку внутренним диаметром 8 мм вплотную вставлялась кварцевая трубка внутренним диаметром 6 мм, а в нее по стенкам - фольга-сборник из платины /16-30 мкм/ на участке длиной 16 см, вдоль которого температура падала от  $1000$  °C до комнатной.

Образующаяся в процессе жидкость /в основном вода с серой и серной кислотой/ стекала в колбу, затем газ проходил последовательно промывную склянку со щелочью  $/10\% \text{NaOH}/$  для улавливания  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и аэрозолей /метеорит содержит около 2% серы и 0,3% углерода  $/10,13/$ , а также склянку с концентрированной



Установка для химической переработки метеорита Алленде. 1 - тарелки из нержавеющей стали, на которые помещен порошок метеорита; 2 - стальной сосуд; 3 - Ni / NiCr термопара; 4 - печи накаливания; 5 - стальная трубка; 6 - кварцевая трубка, выложенная внутри фольгой; 7 - колба для сбора жидкости; 8 - промывная склянка с 10% раствором NaOH; 9 - промывная склянка с концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 10 - холодная ловушка /-130°C/, охлаждаемая жидким азотом.

серной кислотой для высушивания. Так как не исключено, что некоторые СТЭ могут себя вести как благородные газы [14], установка включала в себя холодную ловушку для улавливания газообразных продуктов /температура - 130°C/. Все соединения в установке на выходе из сосуда были сделаны из тефлона.

После окончания опыта фольгу-сборник вынимали из трубки и измеряли спонтанное деление с помощью пропорциональных счетчиков /см. ниже/. Чтобы приготовить образцы для измерения из растворов в колбе и промывной склянке со щелочью, проводили осаждение сульфидов. Для этого добавляли в раствор в качестве носителей соли Cu, Pb, Hg, Ti, Bi, доводили pH до 9 и пропускали сероводород /сначала при нагревании до 80°, затем в холодный раствор/. В таких условиях осаждения элементарная сера растворяется с образованием полисульфида натрия. Через сутки, после коагуляции, нерастворимые сульфиды отфильтровывались с помощью мембранных лавсановых фильтров /"ядерные фильтры" [15]/ с диаметром пор 2,4 мкм. Осадок образовывал на фильтре ровный прочный слой толщиной менее 1 мг/см<sup>2</sup>. Фильтр помещали в пропорциональный счетчик, предварительно напылив на образец 0,1 мг/см<sup>2</sup> золота для обеспечения поверхностной электропроводности.

В щелочной фильтрат добавляли в качестве носителя соль платины, раствор подкисляли до pH=3 /при этом элементарная сера выпадала в осадок/ и снова пропускали сероводород. Осадок отфильтровывали и наносили тонким слоем с канифолью и скипидаром на фольгу из нержавеющей стали, а также измеряли в пропорциональных счетчиках.

Газообразную фракцию из холодной ловушки перегоняли в предварительно откачанную трубку, выложенную внутри лавсаном, который служил трековым детектором спонтанного деления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор описанных выше условий опытов был сделан в предварительных экспериментах со 100 мг метеоритного вещества, которое нагревалось в кварцевой трубке.

Порошок метили радиоактивными индикаторами. Для этого его наносили тонким слоем на танталовые или золотые фольги, которые затем облучали на циклотроне У-300 ОИЯИ ускоренными тяжелыми ионами. Атомы - продукты ядерных реакций - вылетали за счет отдачи из металлической фольги и вбивались в частицы метеорита. Затем с использованием меченых атомов был проделан опыт на установке, изображенной на *рисунке*, для определения процента извлечения известных элементов. При этом в сосуд на соответствующее число верхних тарелок помещали 150 г порошка метеорита и нагревали до 1000 ° в течение 5 ч в токе водорода и 5 ч в токе кислорода. Результаты по выделению различных элементов из матрицы метеорита приведены в *табл. 1*. К ним можно добавить следующие данные. После нагревания в водороде на сборнике были обнаружены также  $^{111}\text{In}$  и  $^{200}\text{Pb}$ ; количество свинца увеличилось после нагревания в кислороде. По температуре осаждения на сборнике из нержавеющей стали элементы располагались в токе водорода в следующем порядке:  $\text{Na} > \text{Pb} > \text{In}$ ,  $\text{Tl}$  /что повторяет порядок распределения микроколичеств этих элементов на никелевых термохроматографических колонках  $^{16}/$ , а в токе кислорода -  $\text{Pb} > \text{Tl} > \text{Se}$ . Бром

Таблица 1  
Улетучивание изотопов из облученного метеорита  
Алленде

Изотопы- отметчики	Выход (%) после 5 ч нагревания в токе $\text{H}_2$	Суммарный выход (%) после дальнейшего на- гревания в течение 5 ч в токе $\text{O}_2$
$^{199,200,198}\text{Tl}$	40	70
$^{76}\text{Br}$	70	90
$^{71,72,77}\text{As}$	40	50
$^{75,73}\text{Se}$	<1	100
$^{24}\text{Na}$	10	10
$^{44m}\text{Sc}$	<0,1	<0,1

и мышьяк распределились по всей длине сборника. Около 10-15% активности всех улетевших элементов было обнаружено в колбах с жидкостью, по-видимому, за счет уноса аэрозолями. Селена уносилось до 35%, вследствие образования легколетучего окисла.

Выводы из результатов изучения поведения радиоактивных атомов можно распространить и на атомы, изначально присутствующие в матрице только в том случае, если обеспечен полный изотопный обмен. При облучении на циклотроне меченые атомы вбивались в частицы метеорита на глубину нескольких мкм. Нагревание до высокой температуры и процесс окисления должны были привести к требуемому сближению химического состояния внесенных радиоактивных изотопов и атомов исходного образца. Однако поведение меченых атомов могло все же отличаться от поведения атомов естественных изотопов в метеорите. В связи с этим мы не использовали радиоактивных индикаторов при переработке килограммовых порций вещества, но значительно удлинили время обработки по сравнению с временем в опытах с мечеными атомами.

При переработке первой килограммовой порции метеорита использовались периодически сменяемые сборники из нержавеющей стали. Это дало возможность с помощью рентгенофлуоресцентного анализа проследить кинетику выделения естественного свинца /см. *табл. 2*/. Его содержание в метеорите составляет  $1,3 \text{ мг/кг}^{13}$ , и суммарное количество элемента в возгоне согласуется с этой величиной в пределах ошибок измерения. В опытах, проведенных в кварцевой трубке, было установлено, что  $\text{Tl}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Po}$  /и, по-видимому, элементы 112-118/ улетучиваются быстрее, чем свинец.

Рентгенофлуоресцентным анализом после первого нагревания в водороде кроме свинца были обнаружены цинк и бром, а после первого нагревания в кислороде - селен и мышьяк; бром, селен и мышьяк на фольгах последующих стадий нагревания обнаружены не были. Температура осаждения цинка на нержавеющей стали была несколько выше, чем у свинца. Зона осаждения свинца и цинка составляла около 6 см и резко обрывалась со стороны высокой температуры.

Таблица 2

Количество свинца на сборнике после последовательных стадий нагревания

8 ч в токе $H_2$	10 ч в токе $O_2$ 7 ч в токе $H_2$	7 ч в токе $O_2$ 7 ч в токе $H_2$	$\Sigma$
0,3 мг	1,1 мг	0,4 мг	1,8 мг

Следует отметить, что в наших опытах многие элементы могли осаждаться на фольге-сборнике не только в элементарном состоянии и в виде окислов, но также и в виде различных соединений с серой.

Результаты экспериментов с мечеными атомами и измерение рентгенофлуоресцентным анализом позволяют надеяться на большой процент выделения элементов 112-118 в наших опытах, в то же время уран и другие известные спонтанно делящиеся элементы, поведение которых похоже на поведение скандия /см. табл. 1/, должны остаться в матрице метеорита. Отсутствие этих элементов в образцах для измерения спонтанного деления подтверждено  $\alpha$ -спектрометрически.

Для измерений спонтанного деления использовались цилиндрические пропорциональные счетчики осколков деления длиной 200 и диаметром 25 см<sup>9</sup>, на внутренней поверхности которых закреплялись образцы. Эффективность регистрации актов деления оценивается  $60 \pm 10\%$ .

Результаты измерения образцов, полученных от переработки 4 кг метеорита Алленде, приведены в табл. 3. Опыт многолетней эксплуатации счетчиков позволяет заключить, что из 12 импульсов фоновыми могли быть не более 2-3.

Средняя активность образцов в пропорциональных счетчиках в расчете на единицу веса исходного материала составила около 0,02 расп/сутки·кг. В то же время активность нового спонтанно делящегося нуклида, обнаруженного Флеровым и др.<sup>1</sup> по регистрации мгновенных нейтронов деления в метеорите Алленде, составляет 0,025 - 0,05 расп/сутки·кг /для различных значений

Таблица 3

Результаты измерения на пропорциональных счетчиках

№ счётчика	№ опыта	Время измерения (сутки)	Число импульсов
1	I	290	5
2	II	200	1
3		190	2
4	III,IV	170	4

$\bar{\nu}$  от 10 до 4/. Измерение газообразной фракции из холодных ловушек продолжается.

На основании приведенных результатов представляется достаточно обоснованным заключение, что нам удалось выделить новый спонтанно делящийся излучатель за счет его летучести в токе водорода или кислорода. Такими свойствами, как полагают, должны обладать сверхтяжелые элементы. Вместе с тем нельзя заранее исключить, что это изотоп известного летучего элемента с необычным строением ядра<sup>1/</sup>.

Изучение физико-химических свойств нового излучателя должно быть продолжено, причем в первую очередь для этого нужно переработать существенно большее количество метеоритного вещества.

Авторы выражают благодарность Г.М.Тер-Акопяну за многочисленные обсуждения, А.Г.Попеко за помощь в проведении измерений, а также Д.В.Петрову за помощь при экспериментах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Флеров Г.Н. и др. ОИЯИ, Р6-10581, Дубна, 1977.
2. Флеров Г.Н. АЭ, 1969; 26, 2, 12.
3. Flerov G.N.; in Proc. Internal. Conf. Reactions between Complex Nuclei, Nashville, June 1974, vol.2, p. 459.

4. Flerov G.N.; in *Proc. Internal. Conf. Nucl. Far from Stability, Cargese, May 1976. CERN 76-13, Geneva, 1976, p. 542.*
5. Herrmann G.; in *Internal. Rev. Sci., Inorg. Chem., Ser. 2, vol. 8. Radiochemistry, London, Butterworth, 1974, p. 22.*
6. Келлер О.Л. *Радиоохимия*, 1975, 17, 609.
7. Fricke B., Waber J.T. *Actinide Rev.*, 1971, 1, 433.
8. Понько А.Г. и др. *ЯФ*, 1975, 21, 1220.
9. Флеров Г.Н. и др. *ЯФ*, 1974, 20, 472.
10. Clarke R.S. e.a. *The Allende, Mexico. Meteorite Shower. Smithsonian Contribution to the Earth Sciences* 1970, No. 5.
11. Айхлер Б. ОИЯИ, P12-6662, Дубна, 1972.
12. Айхлер Б. ОИЯИ, P12-7767, Дубна, 1974.
13. Morrison G.H. e.a. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1972, 11, 251.
14. Pitzer K. *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, 1032.
15. Флеров Г.Н. ОИЯИ, P7-7571, Дубна, 1973.
16. Айхлер Б., Реец Т., Доманов В.П. ОИЯИ, P12-10047, Дубна, 1976.

Рукопись поступила в издательский отдел  
15 апреля 1977 года.