

Ф-716

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



12/2-74

P6 - 7759

1781/2-74

Г.Н.Флеров, Г.М.Тер-Акопьян, Л.С.Гецкий,
Г.Н.Гончаров, А.Г.Попеко, Н.К.Скобелев,
Б.А.Гвоздев, П.П.Цыб

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ПОИСКУ В ПРИРОДЕ
СПОНТАННО ДЕЛЯЩИХСЯ НУКЛИДОВ
СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

II. ПОИСКИ ТЯЖЕЛОГО АНАЛОГА СВИНЦА
В СВИНЦОВЫХ РУДАХ И МИНЕРАЛАХ

1974

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

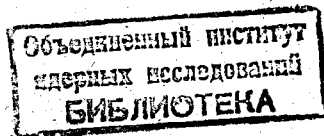
Р6 - 7759

Г.Н.Флеров, Г.М.Тер-Акопьян, Л.С.Гецкин,
Г.Н.Гончаров, А.Г.Попеко, Н.К.Скобелев,
Б.А.Гвоздев, П.П.Цыб

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ПОИСКУ В ПРИРОДЕ
СПОНТАННО ДЕЛЯЩИХСЯ НУКЛИДОВ
СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

II. ПОИСКИ ТЯЖЕЛОГО АНАЛОГА СВИНЦА
В СВИНЦОВЫХ РУДАХ И МИНЕРАЛАХ

Направлено в ЯФ



Изотопы экаспинца - элемента с порядковым номером 114 находятся в центре предсказанного /1-3/ острова относительной стабильности. Ядро, содержащее магические числа протонов /114/ и нейтронов /184/, оказывается, как показывают расчеты, наиболее стабильным относительно спонтанного деления. С учетом времени жизни ядер относительно альфа-распада область самых долгоживущих изотопов смещается к меньшим порядковым номерам. Однако поиск экаспинца в природе является, по-видимому, оправданным, и такая работа была проведена рядом авторов /4-12/.

Для поисков тяжелого аналога свинца в природных образцах нами был применен метод регистрации редких актов спонтанного деления с помощью больших пропорциональных счетчиков осколков и детекторов нейтронов. Описание аппаратуры содержится в первой части данного цикла *.

Пропорциональные счетчики в помещении, защищенном от космических лучей слоем бетона толщиной 2 м, позволяли обнаружить редкие события спонтанного деления на уровне, соответствующем величине $T/C \leq 10^{22} \text{ лет} /1/$. Здесь T - период полураспада искомого спонтанно делящегося изотопа, C - его концентрация в исследуемом образце в весовых долях. Ряд измерений на пропорциональных счетчиках проводился в лабораторном помещении, имевшем толщину перекрытий, эквивалентную 40 см бетона. В таких условиях существенную роль играл

* Ссылки на первую часть /Препринт ОИЯИ, Р6-7588, Дубна, 1973/- даются в виде /1/.

фон от деления космическими лучами свинца и других тяжелых металлов, содержащихся в образцах. Это обстоятельство несколько снижало предельную чувствительность.

Применение детекторов нейтронов основано на регистрации за короткий промежуток времени / $T_0 \approx 200$ мксек / двух или более электрических импульсов от нейтронов, которые испускаются при делении. Вероятность регистрации данного числа импульсов в одном событии зависит от величины $\bar{\nu}$ - среднего числа нейтронов, сопровождающих деление. Если действительно, как это следует из экстраполяции /13/ для изотопа экаспинца с массой 298, $\bar{\nu} = 10$, то при надлежащей защите от космических лучей с помощью детекторов нейтронов можно достичь большой чувствительности регистрации спонтанного деления сверхтяжелых элементов.

В данной работе применялись детекторы нейтронов со счетчиками с гелием-3, установленные в соляной шахте на глубине 1100 м.в.э /1/. Чувствительность этих детекторов соответствовала величине $T/C \leq 10^{24}$ лет при $\bar{\nu} \geq 4$. Для $\bar{\nu} < 4$ предельно измеримая величина T/C постепенно уменьшалась и достигала 10^{22} лет при $\bar{\nu} = 2$ для образцов, содержащих 10^{-6} г/г урана /см. подробнее /1//.

С помощью пропорциональных счетчиков и нейтронных детекторов было исследовано около 60 образцов различного происхождения. Выбор месторождений и минеральных образований определялся возможностью изоморфной сокристаллизации экаспинца с минералами-носителями. Межатомные расстояния в кристаллах по сравнению с известными системами атомно-ионных "эффективных" или орбитальных радиусов более непосредственно определяются природой химической связи. Поэтому для прогнозирования круга минералов, в которых можно ожидать изоморфное вхождение экаспинца, целесообразно пользоваться экстраполированными значениями межатомных расстояний.

На основе этого, для исследований были отобраны образцы сульфидных руд, обогащенных галенитом, а также сульфосолями Pb, As, Sb: геокронитом, джемсонитом, цинкенимом, гетероморфитом. Исследованы алю-

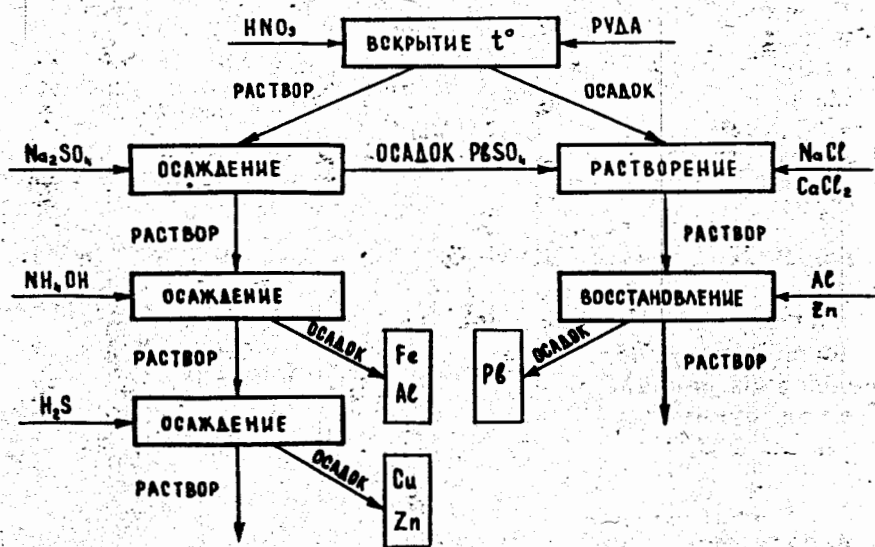
мосиликаты, обогащенные редкими щелочными элементами и Ti-микроклин, мусковит, лепидолит, поллуцит. Были изучены также промышленные возгоны каменного литья и возгоны высокотемпературных фумарол Ключевской сопки, в которых коэффициент обогащения свинца относительно исходных базальтов составляет от ста до тысячи.

Минеральные образцы отбирались из широкого интервала по времени образования месторождений. Сульфиды свинца - из месторождений Закарпатья, Средней Азии, Восточного Забайкалья, Чехословакии, Дальнего Востока /40-150 млн. лет/, Казахстана /500 млн. лет/, Швеции /2 млрд. лет./ и Кольского полуострова /3,5 млрд. лет./; алюмосиликаты - из пегматитовых тел Карелии и Кольского полуострова /1,9 - 2,3 млрд. лет/.

В большинстве изученных образцов не была обнаружена какая-либо избыточная активность. На некоторых свинцовых сульфидных рудах из месторождений с "низкотемпературной" ассоциацией минералов наблюдался очень слабый эффект спонтанного деления, который нельзя было отнести к фону. Из этих руд наиболее полно была изучена свинцово-цинковая руда одного из Закарпатских месторождений, которая содержала до 25% свинца и 10-20% цинка. Были также проведены измерения активности образцов свинца, выделенных из этой руды.

Была разработана гидрометаллургическая методика выделения свинца из сульфидных руд /см. рисунок/. Измельченную руду обрабатывали азотной кислотой, при этом анион сульфидов $[S^{2-}]$ окислялся до сульфата иона, который образует со свинцом трудно растворимый осадок $PbSO_4$. Небольшое количество свинца / $\approx 5\%$ /, оставшегося в азотнокислом растворе, доосаждалось сульфатом натрия. Сульфат свинца растворялся насыщенным раствором хлоридов натрия и кальция и вновь осаждался сероводородом в виде PbS или восстанавливался до элементарного состояния цементацией на алюминии или цинке.

Такая методика позволяла надеяться на осуществление эффективного выделения свинца и его тяжелого аналога. В конечном продукте / ≈ 23 кг/ было сосредоточено



Гидрометаллургическая схема выделения свинца из сульфидных руд.

82% свинца из руды весом 100 кг. Побочные продукты, полученные при выделении свинца из руды, утилизировались. С этой целью раствор, оставшийся после выделения сульфата свинца, обрабатывался аммиаком, а затем сероводородом.

Аналогичным методом было переработано еще около 700 кг свинцово-цинковой руды /растворение производилось серной кислотой/ и выделено ≈ 70 кг металлического свинца. После отделения из исходного раствора сульфата свинца большинство оставшихся элементов было выделено цементацией на цинке. Основу этого продукта составила медь /фракция меди/. Содержание ряда элементов в основных фракциях переработки руды приведено в табл. 1.

Наряду с химическим выделением галенит и другие сульфидные минералы извлекались из руды с помощью механических методов. В тяжелую фракцию из руды было переведено более 97% PbS.

Результаты измерений, проведенных на пропорциональных счетчиках, представлены в табл. 2. Число делений на 1 г свинца дано с учетом фона от спонтанного деления урана и эффективности счетчиков $\approx 60\%$. Ошибки соответствуют интервалу 95% достоверности.

По всей вероятности, счет осколков на свинце, выделенном химически из руды, и на тяжелой фракции руды обусловлен фоном от деления свинца космическими лучами. Этот вывод согласуется с данными измерений на других образцах, содержащих свинец и висмут /см. /1//. В то же время исходная руда, а также пустая порода, по-видимому, обнаруживают некоторый избыток в счете осколков деления по сравнению с фоном. Число делений в год, отнесенное к одному грамму свинца в руде, оказалось выше числа делений для свинца, выделенного из руды. Этот результат получен в двух сериях измерений под защитой 40 см и 200 см бетона. Однако из-за очень малого уровня счета достаточно достоверного результата получить не удалось в пределах ошибок, соответствующих 95% достоверности, счет осколков деления на руде перекрывается с возможным фоном от космических лучей. Поэтому для руды можно указать только предел отношения $T/C \geq 4.10^{21}$ лет.

Активность спонтанного деления в образцах закарпатской руды и свинца, выделенного из 100 кг руды, а также фракции меди из 700 кг руды, определялась и с помощью нейтронных детекторов. Полученные результаты вместе с данными измерений для древней скандинавской свинцовой руды приведены в табл. 3. Из этих результатов видно, что на пределе, граничащем с чувствительностью нейтронного детектора, избыточная активность спонтанного деления, характеризующаяся большим числом $\bar{\nu}$, в исходной руде не обнаружена. Если предположить, что данные табл. 2 указывают на присутствие спонтанно делящегося излучателя в закарпатской руде, то результат, полученный на нейтронном детекторе, может быть согласован с этим предположением только для очень малой величины $\bar{\nu} \approx 1,5$. В остальных образцах, данные о которых приведены в табл. 3, удалось установить лишь нижний предел величины T/C .

Таблица I.

Содержание некоторых элементов в основных фракциях переработки руды (весовые %, спектральный и химический анализы).

Элемент	Свинцово-цинковая руда	Металлический свинец	Фракция меди
Свинец	13 - 25	84,5 - 89,9	4,0
Ртуть	$< 10^{-2}$	$< 10^{-2}$	10^{-2}
Таллий	$\leq 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Висмут	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Медь	0,34 - 0,59	10^{-2}	18,9
Кадмий	$5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	1,6
Золото	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$
Индий	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$\leq 10^{-4}$	10^{-2}
Олово	$3,8 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}	10^{-3}
Мышьяк	0,12-0,26	$\leq 10^{-2}$	4,4
Сурьма	$\leq 10^{-3}$	10^{-2}	0,1 - 0,3
Уран	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$

Для повышения чувствительности были сделаны попытки выделить из свинца его более тяжелый химический аналог. Экстраполяция химических свойств элементов в ряду Ge, Sn, Pb и эка-Pb показывает, что эка-Pb должен быть значительно более устойчивым в 2-валентном состоянии, нежели свинец. Поэтому можно предположить, что при электрохимическом окислении свинца до 4-валентного состояния экасвинец не будет окисляться и будет оставаться в растворе. Исходя из этого предположения, 500 г свинца, выделенного из закарпатской руды, растворялось в 3-4 н. азотной кислоте и в электролизере с платиновыми электродами производилось электрохимическое окисление свинца до четырехвалентного состояния. Выделявшаяся на аноде дво-

Таблица II.

Результаты измерений Закарпатской полиметаллической руды и продуктов ее переработки на пропорциональных счетчиках.

Образец	Содержание U, %	Защита счетчиков		Т/С (годы)			
		40 см бетона	200 см бетона				
		Время измерения импульсов (сутей)	Число делений на 1 г Pb	Время измерения импульсов (сутей)	Число делений на 1 г Pb		
				в год			
Свинцово-цинковая руда (Закарпатье)	$4 \cdot 10^{-5}$	184	13	956	23	$0,9 \cdot 10^4$	$\approx 4 \cdot 10^{21}$
Свинец, выделенный химически из руды	$4 \cdot 10^{-6}$	598	65	56	0	$\leq 0,2$	$\geq 5 \cdot 10^{21}$
Тяжелая сульфидная фракция закарпатской руды	$2 \cdot 10^{-5}$	-	-	141	2	$0,2 \cdot 10^3$	$\geq 6 \cdot 10^{21}$
Легкая свинцовая фракция закарпатской руды	$2 \cdot 10^{-4}$	69	5	-	-	-	$\geq 2,5 \cdot 10^{21}$

Таблица III.

Результаты измерений образцов на нейтронных детекторах.

Образец	Вес, кг	Время измерения, сутки	Число событий с кратностью i		T/C, годы			
			2	3	$\bar{y} = 10$	$\bar{y} = 5$	$\bar{y} = 2$	$\bar{y} = 1,5$
Закарпатская свинцово-цинковая руда	25	73	24	5	10^{24}	$2 \cdot 10^{28}$	$4 \cdot 10^{22}$	10^{22}
Свинец, выделенный из закарпатской руды	14	52	4	1	10^{24}	$3 \cdot 10^{23}$	$5 \cdot 10^{22}$	$2 \cdot 10^{22}$
Фракция меди	5	62	18	4	10^{24}	$4 \cdot 10^{23}$	10^{23}	$4 \cdot 10^{22}$
Свинцовая руда (Швеция)	10	19	4	0	10^{24}	$3 \cdot 10^{23}$	$6 \cdot 10^{22}$	$3 \cdot 10^{22}$

кись свинца (PbO_2) отделялась от раствора. Оставшийся после электролиза свинец ≈ 50 г/ осаждался в виде сульфата ($PbSO_4$) и поступал для измерения на пропорциональный счетчик.

Другая попытка обогащения эка свинца связана с использованием метода сокристаллизации в присутствии комплексообразователя /14/. В случае различия константы устойчивости комплекса микро- и макро-элементов /отношение концентрации элемента в комплексном состоянии к концентрации диссоциированных ионов/ хотя бы в 2-5 раз, постепенное разрушение комплекса и фракционное отделение осадка могло бы дать фактор обогащения микроэлемента 10-20. Для этой цели труднорастворимый сульфат свинца /200 г/ растворялся в растворе сильного комплексообразователя - натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты /ЭДТА/. Из этого раствора

разрушением комплекса Pb-ЭДТА серной кислотой производилось медленное выделение осадка $PbSO_4$. При этом предполагалось, что если константа устойчивости комплекса эка-Pb меньше, чем у комплекса Pb, то обогащение эка-Pb будет в первых фракциях осадка $PbSO_4$, а если константа устойчивости больше - то в последних фракциях.

Была использована также попытка обогащения эка свинца хроматографическим методом. В предварительных опытах было изучено хроматографическое поведение свинца на смоле КУ-2 с применением в качестве элюента азотной кислоты. На основе этих экспериментов была сделана попытка выделить эка свинец из 1,5 кг свинца методом фронтальной хроматографии. Для этой цели нитрат свинца сорбировался из 0,5 н. азотной кислоты на колонку со смолой КУ-2 / $d = 200$ мм, $h = 2,5$ м/, а затем медленно элюировался 1,7 н. HNO_3 . При этом предполагалось, что если существует сверхтяжелый элемент, то он должен элюироваться перед свинцом, так как ожидаемый ионный радиус эка свинца должен быть больше ионного радиуса свинца. Было собрано три фракции раствора. В первой фракции /90 л - 220 г Pb/ - элементы, элюирующие до свинца. Вторая содержала свинец /90 л - 1200 г Pb/. И, наконец, колонка была промыта 5 н. азотной кислотой с тем, чтобы собрать все элементы, вымываемые за свинцом /100 л - 80 г Pb/. Растворы каждой фракции упаривались до минимального объема и свинец осаждался карбонатом натрия с последующим добавлением сульфида натрия.

Наряду с указанными методиками обогащения гипотетического эка свинца применялись и другие методы, как, например, электрохимическое восстановление свинца, зонная плавка, отгонка и др. Однако измерения различных фракций при попытках обогащения как на пропорциональных счетчиках, так и на детекторах нейтронов, не дали результатов, превышающих фон.

Нам представляется, что дальнейшие поиски эка свинца в природе должны сопровождаться существенным увеличением чувствительности. В частности, необходимы химические методы обогащения, в которых была бы

решена непростая задача выделения элемента, концентрация которого в исходных образцах не превышает 10^{-13} г/г.

В заключение авторы благодарят И.Звару за полезные обсуждения, В.П.Перелыгина - за помощь в определении содержания урана в образцах, М.П.Иванова - за помощь в измерениях. Авторы признательны В.Н.Зайцевой за большую помощь, оказанную при получении ряда образцов.

Литература

1. M.Brack, J.Damgaard, A.S.Jensen, H.C.Pauli, V.M.Strutinsky and C.Y.Wong. *Rev.Mod.Phys.*, 44, 320 (1972).
2. S.G.Nilsson, C.F.Tsang, A.Sobiczewski, Z.Szymanski, S.Wycech, C.Gustafson, I.L.Lamm, P.Möller and B.Nilsson. *Nucl.Phys.*, A131, 1 (1969).
3. E.O.Fiset and J.R.Nix. *Nucl.Phys.*, A193, 647 (1972).
4. Г.Н.Флеров, В.П.Перелыгин. *АЭ*, 26, 520 /1969/.
5. Э.Цесляк. Сообщение ОИЯИ Р15-4738, Дубна, 1969.
6. P.B.Price, R.L.Fleischer and K.T.Woods. *Phys.Rev.*, 1C, 1819 (1970).
7. H.W.Reist, B.Hahn and H.R. von Gunten. *Proceedings of the Intern. Conf. on Heavy Ion Physics, Dubna, 11-17 February 1971, Preprint JINR D7-5769, Dubna, 1971.*
8. W.Grimm, G.Herrmann, and H.D.Schüssler. *Phys.Rev.Lett.*, 26, 1040 (1971).
9. M.Sowinski, C.Stephan, T.Czyzewski, J.Tys. *Proceedings of the Intern. Conf. on Heavy Ion Physics, Dubna 11-17 February 1971, D7-5769, 79 (1971).*
10. *Chemistry Division Annual Report ORNL-4791 August 1972, p.p. 33-37.*
11. E.Cheifetz, R.C.Jared, E.R.Giusti, S.G.Thompson. *Phys.Rev.*, 6C, 1348 (1972).
12. Г.Н.Флеров, В.П.Перелыгин, О.Отгонсүрэн. *АЭ*, 33, 979 /1972/.
13. J.R.Nix. *Phys.Rev.Lett.*, 30B, 1 (1969).
14. Н.Б.Мухеев, Л.М.Мухеева, А.Б.Малинин, М.Д.Никонов. *ЖНХ*, 7, 2276 /1962/.

Рукопись поступила в издательский отдел
5 марта 1974 года.