

超 铀 元 素

CHAO BU YUAN SU

原 子 能 出 版 社

内 容 简 介

本书选译国外资料共十一篇，主要包括：1. 超铀元素的性质、合成方法和应用的一般论述；2. 国外目前生产常量超铀元素所常用的方法和工艺流程；3. 有关超重元素的讨论。

本书可供从事超铀元素研究和生产、核燃料后处理、医疗卫生工作人员以及大专院校有关专业师生参考。

超 铀 元 素

(译文集)

原子能出版社出版

张家口地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

(限国内发行)

★

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ · 印张 $6^{9/16}$ · 字数 146 千字

1976 年 11 月北京第一版 · 1976 年 11 月北京第一次印刷

印数 001 — 2700 · 定价：0.70 元

统一书号：15175 · 048

目 录

超铀元素的合成及其在自然界的存在	1
超铀元素的应用和性质	22
辐照燃料后处理副产品镅和钷的回收	55
从核燃料后处理高放废液中回收超钷元素	77
从中子照射的 Am^{241} 靶中分离超钷元素	103
高辐照 Al-Pu 合金的处理	118
用加压阳离子交换色层法分离超钷元素的研究	137
从克量级 Cm^{244} 和 Am^{243} 中分离毫克量 Cf^{252}	151
热核中子闪曝法合成超铀元素	161
超重元素研究中的化学问题	176
超钷元素的安全防护	194

超铀元素的合成 及其在自然界的存在

克勒尔 (C. Keller)

除很少量长寿命的钚-244以外, 超铀元素在自然界并不存在。因此, 必须用核反应合成, 即在核反应堆中或在热核爆炸中用中子照射, 或者用重离子轰击适当的靶核。

本文讨论了各种合成方法的优缺点、产额和直到 105 号元素为止的那些短寿命重元素单个原子的鉴定, 还讨论了目前关于合成在质子数 $Z=114$ 和 $Z=164$ 双幻数附近的超重元素的设想。

一、引言

1896 年贝克雷尔 (Becquerel) 成功地证明了一种元素可转变成另一种元素, 但这并不是人工合成新元素, 确切地说, 只是重核的自发衰变而已。1919 年卢瑟福 (Rutherford) 用 $N^{14}(\alpha, p)O^{17}$ 反应, 首次制得比起始核质量数更大的产物核。

镅是在自然界中并不存在的第一个“人造”元素, 1937 年由佩里埃 (Perrier) 和塞格雷 (Segre) 发现。三年后, 麦克米伦 (McMillan) 和艾贝尔森 (Abelson) 制得第一个超铀元素镎。此后, 已经发现了原子序数直到 105 的各个超铀元素。

合成 100 号以后的元素越来越困难, 因为产额下降到每小时一个原子, 甚至每连续照射一天只得到一个原子。因此, 当必须确定存在一种新元素时, 分析方法将越来越多的采用

核化学和核物理方法；而按照门捷列夫周期表的那种化学规律性，也正在被由核素表所表征的核的规律性所代替。

有关发现超铀元素的资料总结于表 1。

表 1 超铀元素的发现

原子序数	元素	符号	发现者和发现年	合成反应	发现时得到的同位素	寿命最长的同位素
93	镎	Np	麦克米伦 (McMillan) 等人 (1940年)	$U^{238}(n, \gamma) \xrightarrow{\beta^-}$	Np^{238}	Np^{237}
94	钚	Pu	西博格 (Seaborg) 等人 (1940年)	$U^{238}(d, 2n) \xrightarrow{\beta^-}$	Pu^{238}	Pu^{244}
95	镅	Am	西博格等人 (1944—1945年)	$Pu^{239}(n, \gamma) \xrightarrow{\beta^-}$ $(n, \gamma) \xrightarrow{\beta^-}$	Am^{241}	Am^{243}
96	锔	Cm	西博格等人 (1944)年	$Pu^{239}(\alpha, n)$	Cm^{242}	Cm^{247}
97	锫	Bk	汤普森 (Thompson) 等人 (1949年)	$Am^{241}(\alpha, 2n)$	Bk^{243}	Bk^{247}
98	锿	Cf	汤普森等人 (1950)年	$Cm^{242}(\alpha, n)$	Cf^{245}	Cf^{251}
99	镱	Es	吉奥索 (Ghiorso) 等人	“Mike”热核爆炸	Es^{253}	Es^{254}
100	镱	Fm	派尔 (Pyle) 等人 (1952年)		Fm^{255}	Fm^{257}
101	钿	Md	吉奥索等人 (1955年)	$Es^{253}(\alpha, n)$	Md^{258}	Md^{258}
102	锘	No	吉奥索等人 (1958年) 或弗廖洛夫 (Flerov) 等人 (1957—1958年)	$Cm^{248}(C^{12}, 6n)$ (?) $Pu^{241}(O^{16}, 5n)$	No^{252} No^{252}	No^{259}
103	铹	Lr	吉奥索等人 (1961年)	$Cf^{249-252} + B$	Lr^{258}	Lr^{260}
104*	Kurchatovium	Ku	弗廖洛夫等人 (1964年)	$Pu^{242}(Ne^{22}, 4n)$	Ku^{263}	Ku^{261}
	Rutherfordium	Rf	或吉奥索等人 (1968年)	$Cf^{249}(C^{12}, 4n)$	Rf^{257}	

续表

原子序数	元素	符号	发 现 者 和 代	合 成 反 应	发现时得到的同位素	寿命最长的同位素
105*	Hahnium	Ha	吉奥素等人 (1970年)	$\text{Cf}^{246}(\text{N}^{13}, 4\text{n})$	Ha^{260}	Ha^{261}
	Nielsbohrium	Ns	或弗廖洛夫等人 (1970年)	$\text{Am}^{243}(\text{Ne}^{22}, 4\text{n})$	Ns^{261}	

* 104, 105 号元素的中译名现尚未定。——译者注

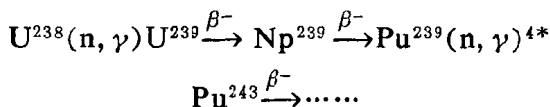
二、合 成 方 法

合成超铀元素的起始物质是天然存在的最重核素铀-238。为了合成更重的超铀元素,则用钚、镅或者甚至用锔作为靶材料更好,不过在采用这几个元素之前还必须先将它们合成出来。

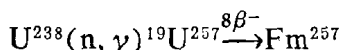
目前已知主要有两种基本不同的合成超铀元素的方法(见图1)^[1]:

1. 多次俘获中子,接着这些富中子同位素进行 β 衰变。

(1) 在反应堆稳定的中子通量下俘获中子,例如:



(2) 在脉冲中子源如热核爆炸中俘获中子,例如:

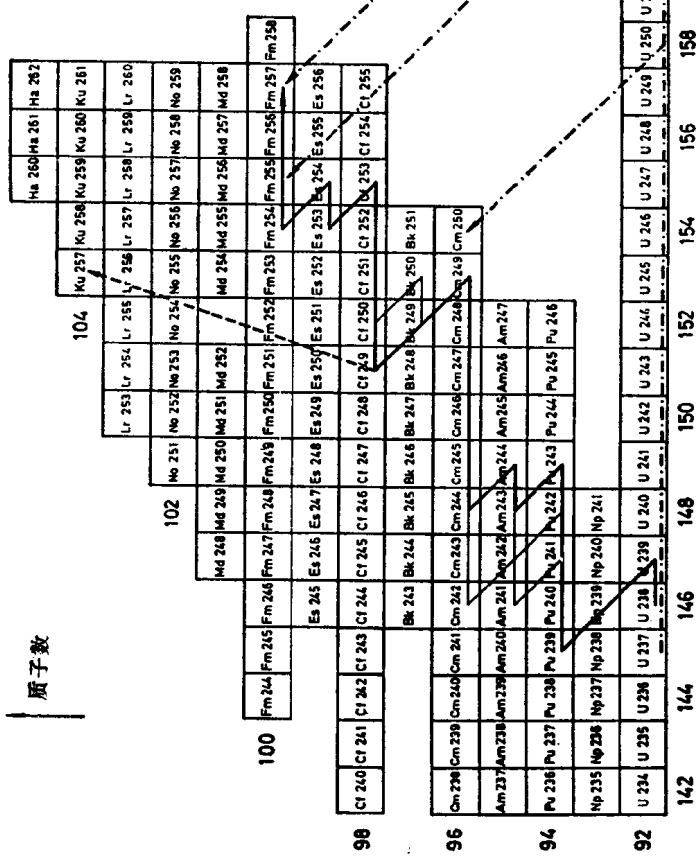


2. 用加速离子轰击重元素,例如:



* $(\text{n}, \gamma)^4$ 表示在达到下一个短寿命 β^- 放射核之前,连续发生四次 (n, γ) 反应。

——在核反应堆中合成;
 - · - · - 在热核爆炸中合成;
 ---用重离子反应合成
 [例如: $\text{Cf}_{249}(\text{O}^{12}, 4n)104^{257}$].



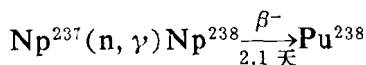
1. 在反应堆中合成

在铀作燃料的核反应堆的运行过程中, 总有铊、钍、镅生成, 甚至还有镅生成, 对辐照燃料处理后, 就可回收这些元素。后处理溶液中超铀核素的浓度与燃耗有很大关系, 也与辐照燃料的冷却时间有关。表 2 为不同燃耗下辐照核燃料的组成。今后由于快中子增殖堆的建立, 超铀元素的生产将明显地增长。

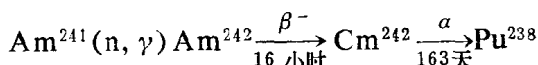
表 2 一吨辐照核燃料的组成

反 应 堆 类 型	热 中 子 堆 (U)	快 中 子 堆 (U+Pu)
燃耗, 兆瓦日/吨	17000	85000
U+Pu, 克	983000	915000
裂变产物, 克	~17000	~85000
Np ²³⁷ , 克	100—300	~400
Am ²⁴¹ +Am ²⁴³ [~(3-5):1], 克	50—150	700
Cm ²⁴² +Cm ²⁴⁴ [~(1-3):1], 克	1—10	40

工程技术上所重视的同位素, 诸如 Pu²³⁸、Cm²⁴²、Cm²⁴⁴ 和 Cf²⁵² 的生产需要有专门的计划。它们并不是动力堆工业的副产品。Pu²³⁸ 的制备可以通过照射 Np²³⁷:

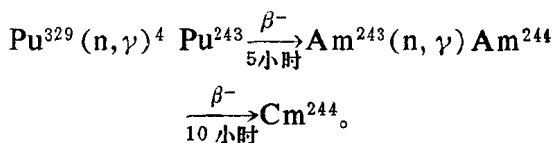


或者由 Am²⁴¹ 俘获中子制得的 Cm²⁴² 衰变生成



后一个方法得到的产品不含有 Pu²³⁶ 及其发射高能 γ 的短寿命子体, 这样制得的 Pu²³⁸ 就能在医学上使用, 如心脏起搏器。

Cm²⁴⁴ 由照射 Pu²⁴² 和 Am²⁴³ 得到, 而 Pu²⁴² 和 Am²⁴³ 本身都是长期照射 Pu²³⁹ 制得的:



而 Cm^{244} 又是生产 Cf^{252} 的原料 (见表 3)。

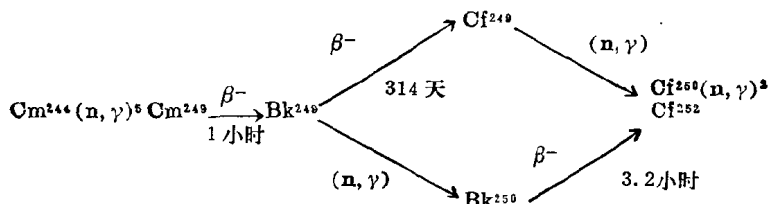


表 3 在高通量同位素反应堆中
钷和超钷同位素的产额*

核 素	产 额
Am^{243}	~0.3 克
Cm 总量	17 克
原子% Cm^{244}	80.33
Cm^{245}	0.69
Cm^{246}	17.41
Cm^{247}	0.52
Cm^{248}	1.05
Bk^{249}	1.2 毫克
Cf^{252}	9.2 毫克
原子% Cf^{250}	10.67
Cf^{251}	2.99
Cf^{252}	85.22
Cf^{253}	1.05
Cf^{254}	0.08
Es^{253}	68 微克
Fm^{257}	10 ⁸ 原子

* 中子积分通量为 4.78×10^{22} 中子/厘米²。共照射六根靶棒, 每根靶棒内装 0.78 克 Am^{243} 和 4.72 克 Cm [92.27% (原子) Cm^{244} , 0.58% (原子) Cm^{245} , 6.83% (原子) Cm^{246}]。

从 Cm^{244} 开始合成 Cf^{252} ，需要连续八次中子俘获。这就意味着要有高通量的反应堆，特别是超热中子百分比高的高通量堆。在美国， Cf^{252} 是在橡树岭的高通量同位素反应堆 (HFIR) 和经过改建的萨凡纳河反应堆中生产的。在欧洲，BR-2 堆对于 Cf^{252} 的生产特别合适。

生产超铀元素的主要困难在于：

1) Cm^{245} 、 Cm^{247} 和 Cf^{251} 的裂变截面相对于俘获截面来说太大。这样 Pu^{239} 经过 13 次中子俘获生成 Cf^{252} 的产额仅约 0.3% (见图 2)。

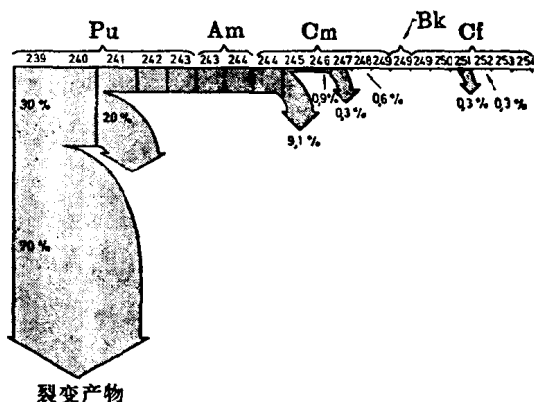
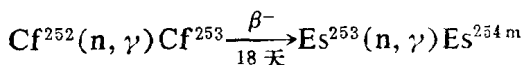


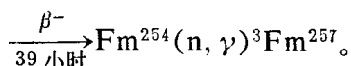
图 2 反应堆中子照射钚时 Cf^{252} 的产额

[仅 0.3% 的钚可转化为 Cf^{252} ($\text{Pu}^{239} + 13\text{n} \rightarrow \text{Cf}^{252}$), 其余的 99.7% 都发生了裂变。]

2) 不能快速生成超铀元素的另一个障碍是 Cm^{246} 和 Cm^{248} 的俘获截面太小 (Cm^{246} , $\sigma_c = 1.2$ 靶; Cm^{248} , $\sigma_c \sim 5$ 靶) (即所谓“瓶颈”)。

钚本身是合成镅和锔的靶材料:





镱产品中主要是短寿命的 Es^{253} ($t_{1/2}=20$ 天) ($>95\%$), 少量的长寿命的 Es^{254} ($t_{1/2}=276$ 天), 而镱产品中主要的同位素是 Fm^{254} 。在长期照射后, 较长寿命的 Fm^{257} ($t_{1/2}=94$ 天) 也只有极少量生成, 约 10^8 个原子。

将 Fm^{257} 再照射, 并不能得到超镱元素, 因为 Fm^{257} 俘获中子后生成 Fm^{258} , 后者自发裂变半衰期只有 380 微秒, 于是, 在再次俘获中子生成 Fm^{259} 之前就已衰变掉了。

中子照射铀、钼和(或)钨是制备可称量超钨元素的唯一方法。这就是说, 不能制得常量的比镱更重的元素。因此超镱元素的核性质、物理和化学性质只能用示踪量的技术, 甚至有时只能对单个原子作研究。

根据已发表的资料, 目前世界上超钨元素的储存量约 25 吨铀, 几十公斤 Am^{241} , 几公斤 Pu^{238} 、 Pu^{242} 、 Am^{243} 和 Cm^{244} , 约 1 克 Cf^{252} 以及微克量的 Es^{253} 。

2. 用核爆炸合成

1952 年 11 月在比基尼(Bikini)珊瑚岛上的“Mike”热核试验中, 首次观察到在核爆炸中生成新的元素和轻超钨元素的重同位素。分析散落物和珊瑚岩, 证明不仅含有 Pu^{245} 、 Am^{246} 、 Cm^{248} 和 Cf^{252} 这些富中子核, 还含有当时尚未知道的质量数为 253(Es^{253} 、 Fm^{253}) 和 255(Fm^{255}) 的 99 号和 100 号元素。

1969 年 7 月美国进行了一次“Hutch”地下核试验^[2,3]。这次成功地使 $\text{U}^{238} + \text{Th}^{232}$ 的靶子得到迄今最高的中子积分通

量: 20 千电子伏能量的中子积分通量达 40 摩尔中子/厘米²* (与之相比: 在 HFIR 中以 5×10^{15} 中子/厘米²·秒照射一年, 积分通量只有 0.15 摩尔中子/厘米²)。

“Hutch”试验中生成了非常大量的重核, 例如有 0.2 毫克 Fm²⁵⁷ 和 40 毫克 Cm²⁵⁰。但提取到的只占很少一部分, 如 Fm²⁵⁷ 只有 10^{10} 个原子。

核爆炸中生成的钨、铀和钚的同位素组成与堆照生成的大不相同。表 4 表明, 其中含有相当量在反应堆中用中子照射难以得到的重同位素。例如 Cm²⁵⁰ 和 Es²⁵⁵ 特别宜于作为重离子轰击的靶材料, 因为这两个同位素中子数对质子数的比值高。Cm²⁵⁰ 的半衰期是足够长的, 可在大部分裂变产物长时间衰变后, 再收集核爆碎岩和进行化学处理。

3. 重离子轰击法合成

用从碳到氮的重离子的核反应合成重元素的优点在于 (如果只考虑中子蒸发反应的话) 可一步生成原子序数比靶核高 6—10 个单位的元素。为克服库仑势垒, 重入射粒子不得不加速到可产生激发能相当高的复合核那样的高能量。所以复合核大多以裂变方式衰变, 中子蒸发反应的截面为微靶数量级, 或者甚至更小 (见图 3)。这就是说, (重离子, Xn) 反应只能在有很重的重离子束流 (10—100 微安) 下才能予以研究。显然, 这类反应生成的元素只能是不可称量的, 或者有时候只有几个原子, 或甚至只有一个所需的原子。下面扼要讨论关于只能用重离子轰击法制得的 102 号到 105 号元素的现状^[4-6]。

102 号元素(铪) 已知有质量数从 251 到 259、半衰期从毫秒级到 1.5 小时范围内的 9 种铪的同位素。它们大多是 α

* 1 摩尔中子等于 6.02×10^{23} 个中子。——译者注

表 4 “Hutch”试验数据

靶材料: 8.8克 Th^{232} + 17.8克 U^{238} 中子积分通量: 2.4×10^{25} 中子/厘米²产额¹⁾: $\text{Pu}^{242} + \text{Pu}^{244}$ 13.2% Am^{243} 2.0% Cm 同位素(质量数 245—248, 250) 4.2% Cf 同位素(质量数 251—254) 0.14% Es^{255} $3.7 \times 10^{-3}\%$ Fm^{257} $1.2 \times 10^{-3}\%$

总计 19.6%

同位素组成	HFIR 照射 (原子%)	Hutch 试验 (原子%)
Cm^{244}	5.11	—
Cm^{245}	0.43	1.00
Cm^{246}	1.00 ²⁾	1.00
Cm^{247}	0.030	0.41
Cm^{248}	0.053	0.91
Cm^{250}	—	0.31
Cf^{249}	0.0012 ³⁾	—
Cf^{250}	0.0083	—
Cf^{251}	—	0.48
Cf^{252}	1.00	1.00
Cf^{253}	0.0069	0.19
Cf^{254}	0.0007	0.18

1) 相对于 U^{238} 靶子而言, Th^{232} 对较重核的生成没有贡献。2) 以 Cm^{246} 的原子数作为 1.00 来比较。3) 经浓集的 Cf^{252} 靶在 3×10^{15} 中子/厘米²·秒下照射 70 天。

放射体, 只有 No^{258} 例外, 它以自发裂变方式衰变。从化学观点看来, 最重要的同位素是 No^{255} ($t_{1/2}=3$ 分钟) 和 No^{259} ($t_{1/2}=1.5$ 小时)。

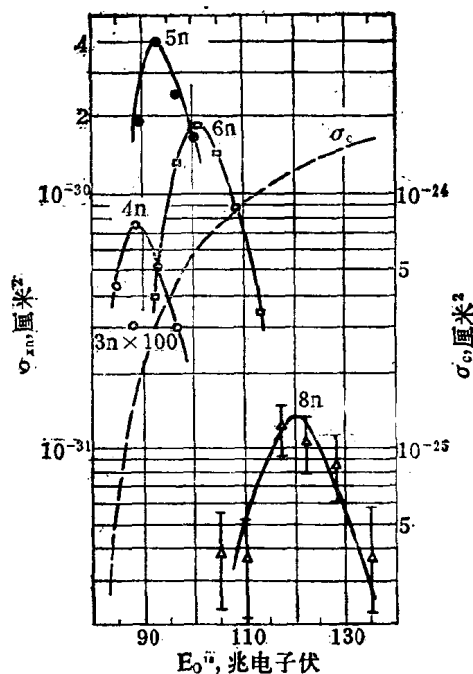


图3 O^{18} 离子轰击 U^{238} 时生成锆同位素的截面

对 No^{255} 的 α 粒子和锆的 $K_{\alpha(\beta)}$ 射线作符合测量表明, 锆的特征X射线能量的测得值与计算值很一致, 这就直接证明锆的母体元素锿的原子序数为 $102^{[6-7]}$ 。也可用同样的实验来直接测定更重元素的原子序数。

103号元素(鏷) 1961年伯克利(Berkeley)实验室的吉奥索等人首次宣布发现103号元素的同位素。目前已鉴定了质量数从255到260之间六种 α 放射性同位素, 寿命最长的是 Lr^{255} ($t_{1/2}=31$ 秒) 和 Lr^{260} ($t_{1/2}\sim 3$ 分钟)。

对同位素鏷和更重元素的物理鉴定用的是所谓“喷气法”

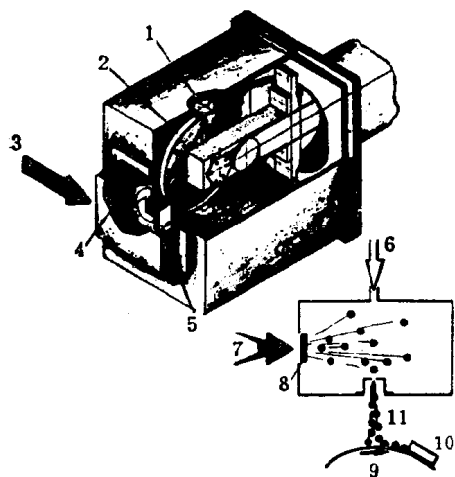


图4 气流中反冲原子的捕集装置

- 1——探测器；2——捕集器；3——离子束；
4——靶；5——离子收集器；6——He(1大
气压)；7——束流；8——靶；9——捕集器；
10——探测器；11——He气流(1000米/秒)。

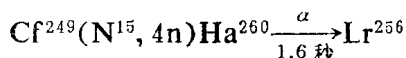
(见图4)。譬如 Cm^{248} ($\text{N}^{15}, 4n$) Lr^{259} 核反应得到的反冲核 Lr 停留在充有一个大气压氦气的靶室内，此靶室与另一个气压低得多的空箱相连，两者之间有一直径0.05毫米的小孔，在此空箱内装有捕集器(多半是一只转轮)和 α 探测器。由于压差形成一股细狭的气流。捕集器就装在气流的通道上，气流冲击捕集器，重原子就落在其表面上。转轮按一定的时间间隔旋转，于是就将收集到的

的原子带到 α 探测器处。

104号元素(Ku或Rf) 首先宣布发现104号元素同位素的是杜布纳小组(他们将该元素命名为Kurchatovium)。他们用氦离子轰击 Pu^{242} ，得到一种半衰期0.1秒的自裂变核素，认为是104号元素的同位素，可能为 Ku^{260} 。

伯克利的实验未能得到这种核素，可是吉奥索等人将104号元素的同位素与其子体锇联系起来，能够鉴定出 α 放射性同位素 Rf^{257} 、 Rf^{259} 和 Rf^{261} (他们将104号元素命名为Rutherfordium)，于是就直接证明了母核 $Z=104$ 。可惜对于以自发裂变衰变的核就不可能有这种关系。

105 号元素(Ha) 吉奥索等人用 85 兆电子伏的氮离子轰击仔细纯化过的 60 微克 Cf^{249} 靶, 宣布发现 105 号元素的同位素, 命名为“Hahnium”,



它的最大生成速度每微安-小时约为 1.5 个原子, 相当于截面约 3×10^{-9} 靶(见图 5)。

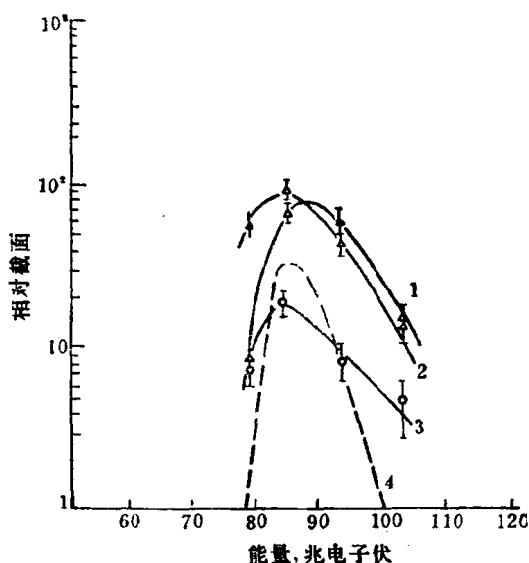
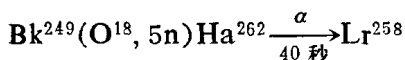


图 5 N^{15} 离子轰击 Cf^{249} 生成 Lr 和 105 号元素的激发曲线

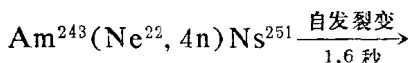
1—— Lr^{257} ; 2—— Lr^{258} ; 3—— 105^{260} (实验值);

4—— 105^{260} (计算值)。

实验的可靠性是以时间相关法证明的, 观察到 Ha^{260} 的衰变在其子体产物 Lr^{256} 衰变之前发生。后来用 O^{18} 离子轰击 Bk^{249} 又得到两种寿命更长的 Ha 的同位素 $\text{Ha}^{261}(t_{1/2} \sim 4 \text{ 秒})$ 和 $\text{Ha}^{262}(t_{1/2} \sim 40 \text{ 秒})$, 核反应为



几乎与吉奥索等人发表鉴定了 105^{260} 结果的同时, 杜布纳小组报道了他们用 Ne^{22} 离子轰击 Am^{243} 发现质量数为 261 和以自发裂变衰变的 105 号元素的一种同位素



起先他们建议用“Bohrium”这个名字, 后来为了避免与元素硼(Boron)($Z=5$)混淆, 改称为“Nielsbohrium(Ns)”。

112 号元素 1971 年初一个英国研究小组报道可能发现了 112 号元素(类汞)。他们在欧洲原子核研究中心(CERN)对用 24 千兆电子伏的质子照射几星期后的钨靶进行化学处理时, 得到一个组分, 这个组分在化学分离中的走向是随着加入的汞载体的。这个组分还具有只有 $Z>90$ 的元素才有的自发裂变。因此认为提取出来的这个组分可能含有类汞原子($Z=112$)。但是, 最近的实验表明, 大部分自发裂变放射性是由于来源不明的 Cf^{252} 的沾污。

然而, 最近的实验, 例如欧洲原子核研究中心研究小组的工作, 证明用 24 千兆电子伏的质子轰击 U^{238} 得到了超铀核素, 如 Am^{241} 、 Cm^{242} , 也许还有 Cf^{248} 。生成这些核素的机理可能是: 高能质子轰击铀时, 由于散变反应生成的诸如锂、硼和碳这些次级粒子与铀聚变而生成上述超铀核素。这类次级反应的截面极小, 如 24 千兆电子伏质子轰击铀生成 Cm^{242} 的截面约为 3×10^{-11} 靶。

三、自然界的钷

近来测量 Pu^{244} 自发裂变后氙的同位素组成与无球粒陨