

## 1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

В 1940 Э. Макмиллан и П. Абелсон, проводя эксперименты на циклотроне Радиационной лаборатории Лоренса (Калифорнийский университет в Беркли), обнаружили образование нептуния в уране, облучённом нейтронами, генерируемыми в бериллии ионами дейтерия, ускоренными до высоких энергий. (Подробнее см. учебное пособие НЕПТУНИЙ). При этом оказалось, что  $^{239}\text{Np}$ , образующийся при  $\beta^-$ -распаде  $^{239}\text{U}$ , в свою очередь претерпевает  $\beta^-$ -распад, т.е. переходит в элемент, отстоящий на одну клетку вправо (мы теперь его зовём плутоний). Однако идентифицировать новый элемент они не смогли из-за его большого периода полураспада и низкой удельной активности. Сделали это радиохимики из того же Университета под руководством Гленна Сиборга.

Первым был идентифицирован изотоп плутония с массовым числом 238 во время исследования группой Сиборга химических свойств индикаторных количеств нептуния.

Осенью 1940 Гленн Сиборг (Glenn Seaborg), будучи руководителем Отдела химии Калифорнийского университета (Беркли), поручил недавнему выпускнику КУ Артуру Валью (Arthur Wahl – в российской литературе его пишут то как Валь, то как Уолх, то как Вол, не удивляйтесь!) в качестве диссертационной работы рассмотреть возможность изучения химических свойств следов элемента 93 (нептуний), провести поиск и идентификацию элемента 94 (плутоний). Работа проводилась вместе с Джоном Кеннеди (Kennedy), также являвшимся одним из руководителей Отдела химии. В ходе эксперимента окись-закись урана непосредственно облучали на циклотроне Беркли ускоренными дейтронами.

Официально открытие изотопа плутония  $^{238}\text{Pu}$ , с периодом полураспада  $\sim 90$  лет (86,4 г), приписывается Гленну Сиборгу (Glenn Seaborg), Эдвину Макмиллану (Edwin McMillan), Джону Кеннеди (Kennedy), и Артуру Уолху (Arthur Wahl). Через год был открыт другой изотоп –  $^{239}\text{Pu}$  с  $T = \sim 24000$  лет. В 1951 Сиборг и Эдвин Мак-Миллан (McMillan) получили Нобелевскую премию по химии «за открытия в области химии трансурановых элементов». (Кстати, Сиборг – единственный химик, имеющий патент на открытие элемента, даже двух: америция и кюрия).

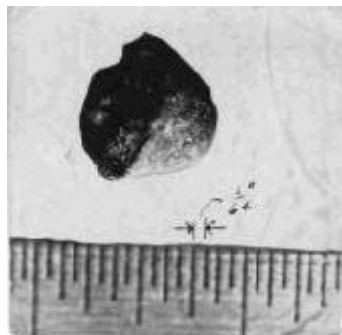


**Фото.** Гленн Т. Сиборг (19.04.1912 - 25.02.1999) американский химик и физик – глава группы исследователей университета Беркли, наработавшей плутоний. Лауреат Нобелевской премии по химии (1951).

**Замечание.** Когда Шведская Академия наук в 1951 объявила о присуждении Нобелевской премии по химии Э. Мак-Миллану и Г. Сиборгу за открытия в области химии трансурановых элементов, многие решили, что два профессора из Калифорнии работали вместе. Однако Сиборг и Макмиллан никогда не были сотрудниками в полном смысле этого слова. Более того, Макмиллану принадлежит слава первооткрывателя, а Сиборгу – продолжателя начатого дела.

Название элемента было предложено в 1948: Мак-Миллан назвал первый трансурановый элемент нептунием в связи с тем, что планета Нептун – первая за Ураном. По аналогии элемент 94 решили назвать плутонием, так как планета Плутон является второй за Ураном. Плутон, открытый в 1930, получил свое название от имени бога Плутона (он же Аид) – властителя подземного царства мёртвых по греческой мифологии.

В начале XIX века профессор из Кембриджа Кларк предлагал переименовать барий в плутоний, мотивируя тем, что барий вовсе не тяжёл, как объявляет его греческое название и, кроме того, его получают электролизом, а, значит, в названии должен присутствовать огонь, настоящая Гиена огненная, т.е. ад и его начальник – бог Плутон. Однако это предложение не было принято. Кстати, символ элемента не правилен – должно быть Pl, но Сиборг выбрал Pu, вспомнив восклицание ребёнка унюхавшего что-то противное: «Описался!» ( 'Pee-yoo!' ). Сиборг ожидал, что его инициатива будет встречена в штыки, но Комитет по наименованию элементов согласился без каких-либо замечаний. В ходе Манхэттенского проекта плутоний в секретных документах называли «элемент 49»: 4 – последняя цифра номера элемента в Периодической таблице (94), 9 – последняя цифра атомного веса оружейного плутония-239.

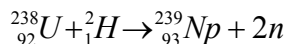


**Рис. 1.** Первые в мире 520 миллиграмм металлического плутония, произведенные Тедом Мейджелом (Ted Magel) и Ником Далласом (Nick Dallas) в Лос-Аламосе 23.03.1944.

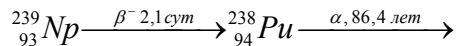
Впервые бомбардировка оксида  $^{238}\text{U}$  ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) дейтронами ускоренными в 60 дюймовом циклотроне до энергии 22 МэВ была проведена 14.12.1940. Прежде чем попасть в урановую мишень, дейтроны проходили через 0.002-дюймовую алюминиевую фольгу. Тщательно выделенная фракция элемента 93 (нептуний) содержала  $\alpha$ -активность, кривая поглощения

которой в алюминии заметно отличалась от кривой поглощения образца 2.3-дневного изотопа  $^{93}_{238}$ , полученного при идентичных условиях. Затем был найден рост числа  $\alpha$ -частиц, который мог быть вызван элементом 94 (плутоний), являющимся дочерним продуктом двухсуточного элемента 93. Физические и химические исследования продолжались два месяца, и 24.02.1941 были проведены решающие опыты по окислению предполагаемого элемента 94 с помощью пероксиддисульфат-ионов и ионами серебра в качестве катализатора.

Идентификация изотопа показала, что он имеет место реакция  ${}_{92}U^{238}(d,2n)_{93}Np^{239}$ :



с последующим распадом изотопа нептуния-239:



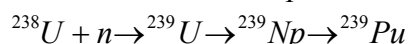
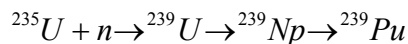
В мае 1940 свойства плутония были предсказаны Льюисом Тернером (Louis Turner).

В 1941 и начале 1942 в Калифорнийском университете изучались химические свойства плутония с индикаторными количествами. Было установлено, что высшее состояние окисления может быть получено обработкой низшего состояния окисления такими окислителями, как персульфат в присутствии ионов серебра, бихромат или перманганат калия. Низшее состояние валентности плутония получается путем восстановления сернистым ангидридом или бромид-ионом. Плутоний в водных растворах не восстанавливается до металла с помощью цинка и что плутоний не образует летучий четырехоксид. Стабильное низшее состояние плутония - четырехвалентное, так как он соосаждается с  $Th(ЮO_3)_4$ . Для отделения больших количеств уранилнитрата от плутония была использована эфирная экстракция. Оказалось, что плутоний в его высшей степени валентности подобен шестивалентному урану, а в низшей - четырехвалентным урану и торью.

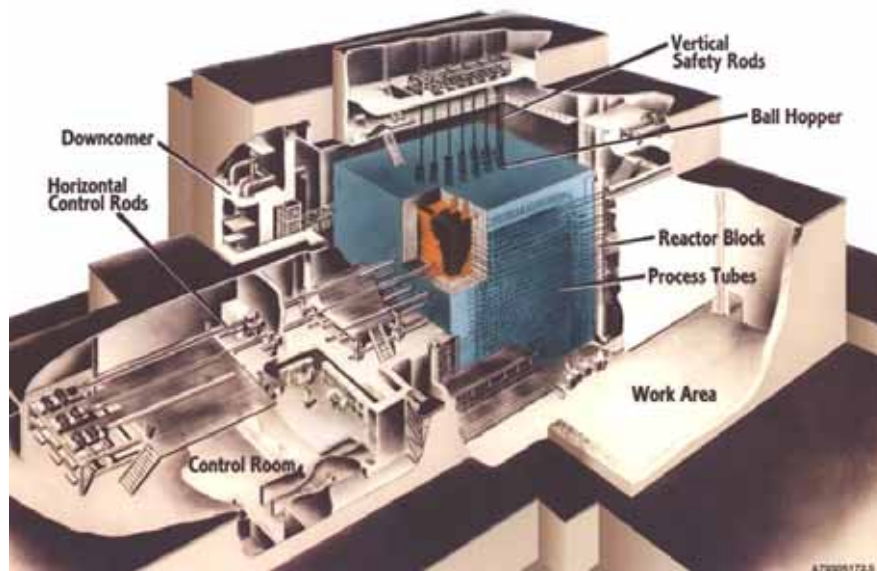
В 1941 путём облучения больших количеств соли урана быстрыми нейтронами, генерируемыми на циклотроне, был получен более важный изотоп плутония,  ${}^{239}Pu$ , с периодом полураспада 24000 лет. Кеннеди, Сиборг, Валь и Сегре нашли  ${}^{239}Pu$  как продукт распада  ${}^{239}Np$ . Для получения  ${}^{239}Np$  брали 1.2 кг уранилнитрата, распределяли в большом парафиновом блоке, помещенном за бериллиевой мишенью 60-дюймового циклотрона, и облучали двое суток нейтронами, полученными с помощью пучка дейтронов. Облученный нейтронами уранилнитрат перерабатывался на экстракционной стеклянной установке, с применением в качестве экстрагента диэтилового эфира.  ${}^{239}Np$  был выделен с помощью окислительно-восстановительного цикла. В качестве носителей были использованы фториды лантана и церия; для удаления остатков урана процесс переосаждения повторяли шесть раз. 28.03.1941 было доказано, что  ${}^{239}Pu$  подвергается делению медленными нейтронами с сечением, превышающим сечение для  ${}^{235}U$ , причём нейтроны, полученные в процессе деления, пригодны для получения следующих актов деления, т.е. позволяют рассчитывать на осуществление цепной ядерной реакции. Немедленно были начаты работы по созданию плутониевой атомной бомбы.

Исследования, проведённые в Калифорнийском университете в 1941-42, позволили накопить значительные данные о химических свойствах плутония, и в 1942 было получено чистое соединение плутония.

Следующий этап в истории плутония связан с получением его в больших количествах, что стало возможным после строительства и пуска 2.12.1942 Ферми и Сциллардом атомного уран-графитового реактора, который оказался мощным источником тепловых нейтронов. Для синтеза изотопа  ${}^{239}Pu$  использовались две ядерные реакции:



Реактор состоял из блоков металлического урана, оксида урана (все – природного изотопного состава) и графита. Реактор сооружён сотрудниками металлургической лаборатории на теннисном корте под трибунами стадиона Чикагского университета. Поскольку не были предусмотрены охлаждение и защита от излучения, мощность ограничивалась 0,5 ват (временами - сотни ватт). Такая мощность вполне достаточна для производства значительных количеств плутония по сравнению с тем, что можно получить при бомбардировке на циклотроне. Этот реактор был демонтирован и вновь собран в Аргонской металлургической лаборатории, где он работал в более интенсивном режиме, но для наработки оружейного плутония он никогда не использовался.



**Рис. 2.** Первый промышленный уран-графитовый реактор в Хэнфорде (штат Вашингтон, США).

Первые чистые химические соединения плутония, свободные от материалов носителя и других посторонних загрязнений, получены 18.08.1942 Каннингемом и Р.Вернером путём обработки плутониевого концентрата в 10 мг редких земель ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ). Удалось синтезировать гидроксид  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  в количестве 5 мкг, двойной фторид  $^{239}\text{Pu}$  и йодат  $^{239}\text{Pu}$ . Первое взвешивание чистого соединения плутония произошло 10.09.1942, когда 2.77 мкг оксида плутония были взвешены Каннингемом и Вернером. Первые крупномасштабные операции по выделению плутония из нескольких сот фунтов облученного урана на циклотронах Калифорнийского и Вашингтонского университетов осуществлены летом 1942 Коменом и Яффе. Плутоний отделялся от урана и продуктов деления с помощью экстракции диэтиловым эфиром. Окончательную очистку плутония вели лантан-фторидным методом.

В итоге этих операций было получено несколько сот микрограмм плутония. До осени 1943 циклотронная бомбардировка была единственным источником плутония, и за весь период исследований от начала открытия плутония было получено около 2000 мкг или 2 мг плутония. Исследования радиохимиков создали основу для дальнейшего развития процесса, использованного для отделения плутония от урана и продуктов деления в производственных условиях.

Когда появились граммовые количества плутония, основные исследования были перенесены в Лос-Аламос.

Первым реактором, на котором получили плутоний, был окриджский (штат Теннесси) реактор, содержащий тонны металлического урана. Уран можно было удалять и заменять новым. Реактор охлаждался воздушным дутьём. Он был пущен в октябре 1943, в январе 1944 выдал миллиграммовые количества плутония, а в феврале 1944 поставлял его уже граммами.

На Хэндворском заводе (штат Вашингтон), пущенном в конце 1944 были установлены охлаждаемые водой уран-графитовые реакторы. Этот завод начал выпускать плутоний в начале 1945. Разница в масштабе между лабораторными исследованиями и первым заводом в Хэнфорде была оценена множителем  $10^9$ . Созданное производство позволило получить 2.02.1945 плутоний в количествах, достаточных для изготовления нескольких атомных бомб.

В нашей стране история оружейного плутония началась в декабре 1946, когда в Москве на территории Лаборатории № 2 (ныне ГНЦ «Курчатовский институт») в Покровском-Стрешневе заработал созданный под руководством И.В.Курчатова небольшой ядерный реактор Ф-1. Химическую переработку облученных в реакторе урановых блоков – стержней длиной 100 мм и диаметром 32 или 35 мм в алюминиевой оболочке – сначала опробовали на установке У-5 в расположенном рядом НИИ-9 (ныне ФГУП НИИ неорганических материалов им. А.А.Бочвара). Затем недалеко от г. Кыштым близ Челябинска был пущен Комбинат № 817 (ныне ПО «Маяк»), в состав которого вошли три завода: «А» – ядерный реактор, «Б» – радиохимический завод и «В» – металлургический завод. Первый промышленный ядерный реактор начал работать на полную мощность 22.06.1948, растворение облученных блоков на заводе «Б» началось 22.12.1948, а первый слиток металлического плутония – массой всего 8,7 г – был получен восстановлением хлорида плутония на заводе «В» 14.04.1949. Плутоний для изготовления атомной бомбы РДС-1 представлял собой две полусферы общей массой 6 кг, покрытые тонкой никелевой плёнкой. В середине 1949 г. их отправили в Арзамас-16 (КБ-11, ныне ВНИИ экспериментальной физики), а затем на Семипалатинский полигон. Лишь на полигоне провели окончательную сборку бомбы: в ее центральную часть вмонтировали полоний-бериллиевый источник нейтронов. Первый испытательный взрыв осуществлён 29.08.1949.

Химическая переработка облученных урановых блоков (заключённых в алюминиевые контейнеры) состояла в их растворении, отделении урана и плутония от основной массы радиоактивных продуктов деления, разделении урана и плутония и выделении их соединений в чистом виде. Содержание плутония в облученных блоках составляло 100–200 г на тонну урана. Блоки были сильно радиоактивными и содержали большое количество  $\gamma$ -излучателей (внутренняя поверхность некоторых аппаратов на радиохимическом заводе впитывала столько радиоактивных веществ, что испускала слабое, но заметное в темноте свечение). Растворение блоков вели в азотной кислоте. Процесс сопровождался выделением бурых паров ядовитых оксидов азота и радиоактивных изотопов йода, криптона и ксенона. Для уменьшения объема растворов сначала в слабой кислоте растворяли алюминий, а затем повышали концентрацию и переводили в раствор уран. Из нитратных растворов плутоний извлекали осадительными методами. Поскольку концентрация плутония в первичном растворе была очень низкой, его соосаждали с уранилацетатом и трифторидом лантана, вновь растворяли осадки и постепенно повышали концентрацию в растворах. При этом вводили окислители или восстановители и переводили плутоний то в одно, то в другое состояние окисления. На конечной стадии действием пероксида водорода осаждали пероксид плутония(IV). Уран выделяли в виде уранилацетата натрия, который вновь направляли на производство металла.

Эта примитивная, по сегодняшним понятиям, технология давно заменена значительно более совершенной и безопасной. Но тогда она была лучшей, её создавали и обрабатывали в заводских условиях самые известные химики страны.

Через несколько лет плутоний оружейного качества уже в промышленных масштабах нарабатываться заводами СССР, а вскоре этот металл стал производиться в Великобритании и Франции. После развития атомных электростанций, плутоний самопроизвольно начал образовываться в ТВЭЛах энергетических, тепловых и транспортных реакторов. Оружейный плутоний из отработанного топлива не выделяется, хотя некоторые страны извлекают из отработанного ядерного топлива гражданский плутоний с целью производства смешанного уран-плутониевого топлива тех же энергетических атомных реакторов.