

7249

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



Экз. чит. зала

P13 - 7249

Ю.Т.Чубурков, Л.М.Лебедев

ГИДРОТЕРМЫ И СВЕРХТЯЖЕЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

1973

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

P13 - 7249

Ю.Т.Чубурков, Л.М.Лебедев

ГИДРОТЕРМЫ И СВЕРХТЯЖЕЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Направлено в журнал "Радиохимия"

**Научно-техническая
библиотека
ОИЯИ**

На основе гипотезы о существовании сверхтяжелых элементов в природе, в Лаборатории ядерных реакций в 1968 году были начаты поиски сверхтяжелых элементов в земных образцах ^{/1-3/}. Особое внимание уделено методам, позволяющим наблюдать редкие акты спонтанного деления с помощью больших пропорциональных счетчиков ^{/4/}, установки для регистрации нейтронов деления ^{/5/} и твердотельных детекторов ^{/6/}. В качестве изучаемых образцов брались породы и минералы, содержащие тяжелые металлы, аналогами которых мог бы быть гипотетический сверхтяжелый элемент. В подавляющем большинстве образцов ^{/7/} наблюдаемый акт спонтанного деления находится на уровне чувствительности счетчика и, следовательно, концентрация искомого элемента не превышает 10^{-15} - 10^{-14} г/г для периода полураспада 10^8 - 10^9 лет. В работах других лабораторий ^{/8,9/} также получены отрицательные результаты при измерении различных земных образцов.

Материковая кора за длительный период геологической истории претерпела многократные преобразования. Поэтому, точно не зная порядковый номер и, тем более, химические и геохимические свойства искомого элемента, трудно предложить рабочую гипотезу отбора обогащенных образцов. Однако, согласно закону периодичности химических свойств, группа элементов с порядковым номером 112-115 должна иметь общее, отличающее их от ближайших аналогов, свойство, а именно: они должны обладать повышенной летучестью в элементарном состоянии и в виде некоторых соединений. Например, экстраполяция значений теплот и температур испарения металлов в подгруппах:

Zn, Cd, Hg, эка- Hg; Ga, Jn, Tl, эка- Tl; Ge, Sn, Pb, эка- Pb; As, Sb, Bi, эка- Bi показывает, что эка-ртуть должна иметь самую низкую теплоту испарения / ≈ 2 ккал/моль / среди известных металлов, эка-таллий близок по летучести кадмию, эка-свинец - цинку, а эка-висмут более летуч, чем висмут. В литературе /10/ имеются оценки, по которым 114 элемент более летуч, чем ртуть.

Известно, что на Земле постоянно происходят процессы, связанные с выделением летучих компонентов из глубин в верхние слои земной коры. Эти процессы могли бы приводить к появлению повышенных концентраций летучих металлов в определенных районах Земли.

По-видимому, океаническая кора в целом является наиболее перспективным объектом для поисков далеких трансурановых элементов, особенно в зонах ее активного разрастания, к которым приурочены процессы современного рифтообразования, проявления металлоносных гидротерм и вулканизма. Характерным отличием океанической коры от материковой является ее непрерывное обновление за счет поступления глубинного вещества мантии.

Примером взаимосвязи новейших тектонических событий и глубинного металлогенеза может служить Восточно-Тихоокеанское поднятие, являющееся зоной разрастания океанической коры и характеризующееся высокими тепловыми потоками, а также самыми высокими скоростями разрастания /10-12 см/год/. Бостром и Петерсон /11/ приводят данные по изучению концентраций тяжелых металлов, таких как свинец в океанических осадках в рифтовой зоне Восточно-Тихоокеанского поднятия. Авторами предполагается, что образование осадков связано с восходящими растворами глубинного происхождения, которые, вероятно, связаны с магматическими процессами на глубине. Максимумы концентраций Mn, Fe, Co, Cs и Pb совпадают с максимальными значениями теплового потока на пересечениях Восточно-Тихоокеанского поднятия.

Аналогичные процессы наблюдаются не только в океанах, в глубинах которых любые исследования сопряжены с многими трудностями. Рифтовые системы Красного моря и Калифорнийского залива также являются зонами

разрастания океанической коры /12/. С рифтовыми системами Калифорнийского залива и Красного моря связаны рудоносные гидротермы в районе Солтон-си /13/ /Калифорния/, в Атлантик II, Дискавери /Красное море/ /14/ /см. таблицу 1/.

В 1965 году в СССР на полуострове Челекен /Южный Каспий/ была обнаружена высокая металлоносность геотермальных рассолов /15/, что привело к открытию третьей современной рудообразующей гидротермальной системы, аналогичной системам, существующим в районах Калифорнии и Красного моря. Сейсмическое зондирование /16/ района Южного Каспия показало, что этот район имеет своеобразное строение коры, которая может быть выделена в особый тип - осадочно-базальтовый, лишенный так называемого "гранитного слоя".

На полуострове Челекен вскрыто 11 водоносных горизонтов /17/. Термальные рассолы, приуроченные к отложениям красноцветной толщи неогена, характеризуются высокими температурами /от 50 до 80° С на устье скважин и 97-100° С в водоносных горизонтах/ и исключительно высокой минерализацией. Значения pH-рассолов изменяются в пределах 5,5 - 6,5. Величины Eh колеблются от +60 до +170 мв. В составе растворенных газов преобладают углеводороды, водород и азот. Средний состав рассолов по всем 11 горизонтам приведен в таблице 1.

Изучение закономерностей распределения свинца, цинка, кадмия, меди в рассолах челекенской антиклинальной структуры показывает, что наиболее высокое содержание этих металлов отмечается в рассолах из скважин, дренирующих различные водоносные горизонты в районах наиболее глубоких разломов - Главного челекенского сброса и Алигул-Куртепинского разлома. Видимо, хлоридные натриево-кальциевые воды верхнего красновата на Челекене обогащаются рудными компонентами в результате поступления более глубинных термальных вод, мигрирующих по зонам разломов /18/.

Если действительно имеет место поступление в рассол вещества из более глубинных горячих зон Земли, то относительная концентрация элементов в нем должна

Таблица I

Элементы	Челекен /16/ Средняя по II горизонтали (г/л)	Солтон-си /12/ IД1 (г/кг)	IД2 (г/кг)	Атлантик П /13/ (г/кг)	Морская вода (г/кг)
Na	76	50,4	53,0	92,60	10,76
Mg	3,1	0,054	0,01	0,76	1,29
Si	0,0003	0,19	0,20	0,03	0,004
K	0,5	17,5	16,5	1,87	0,39
Ca	20,5	28,0	28,8	5,15	0,41
Mn	0,04	1,4	0,137	0,08	0,00001
Fe	0,018	2,29	2,00	0,08	0,00002
Ni	0,0006				
Cu	0,0022	0,008	0,003	0,0003	0,00001
Zn	0,0038	0,54	0,5	0,005	0,000005
Rb	0,00065				
Sr	0,7	0,4	0,44	0,04	0,0008
Cd	0,0014				
Sn	0,00003 ^x				
Te	0,0002 ^x				
Pb	0,003	0,01	0,008	0,0006	0,000004
Cl	160,0	155,0	155,0	156,03	19,35
Br	0,5	0,12	-	0,13	0,066
J	0,025	0,018	-	0,00003	0,00006
F	-	0,015	-	0,00005	0,0013
SO ₄	0,369	0,0054	-	0,84	2,71
H ₂ BO ₃	0,105	-	-	-	-
HCO ₃	0,023	0,15	0,69	0,14	0,72
CO ₃	0,00				
Сумма	260,17	258,97	259,0	257,76	37,12

x) Наши данные по скв. Г-37.

коррелироваться с их летучестью. На рис. 1 изображена для челекенских вод полулогарифмическая зависимость относительной концентрации элементов, деленной на их кларковое содержание в литосфере по А.П.Виноградову, от их температуры кипения. /Более правильно использовать температуру кипения соединений, в виде которых элемент мигрирует к поверхности. Однако, учитывая отсутствие информации о формах миграции элементов на разных, особенно на больших, глубинах, а также то, что температура кипения для большинства элементов, как правило, проявляется в летучести различных его соединений, представляется не лишним смысла для приближенного сравнения воспользоваться температурами кипения элементов/. Видно, что общая тенденция обогащения расплава более летучими элементами обозначается довольно явно. Так, содержание в воде кадмия / $T_{кип} = 770^\circ \text{C}$ / в десять раз превышает его кларковое содержание в земной коре, а таких летучих элементов, как иод, бром и хлор, - в сотни и тысячи раз.

Следует отметить, что для всех указанных элементов раствор по хлоридам далек от насыщения. Пониженную концентрацию калия, рубидия и отсутствие в воде цезия и ртути можно понять, рассмотрев их химические свойства. Для щелочных металлов устойчивость двойных соединений, среди которых имеются весьма нерастворимые, типа $K(AlO)_2 \cdot (BO_2)_3$, увеличивается с ростом порядкового номера элемента. Поэтому возможна необратимая адсорбция тяжелых щелочных металлов на глинах. Ртуть за счет летучести имеет склонность покидать горячие подземные воды и переходить в газовую фазу /19/. Это необходимо учитывать при поисках эка-ртути.

Найденная корреляция является дополнительным указанием на связь челекенских гидротерм с горячими глубинными зонами Земли. В свете вышесказанного видно, что район Южного Каспия, в частности, п/о Челекен, по-видимому, является наиболее перспективным на территории СССР для проведения работ по поиску сверхтяжелых элементов.

Несмотря на то, что за последние годы опубликовано несколько тщательно выполненных исследований подзем-

ных рассолов челекенского района, полной картины поведения многих тяжелых элементов /Hg, Bi и др./ в водоносных горизонтах нет, что значительно затрудняет выбор объекта для исследовательских работ. Поэтому необходимо расширять геохимические и химические исследования в этом районе. Однако уже сейчас целесообразно начинать поисковые работы, особенно это относится к поиску эка-таллия и эка-свинца.

В литре рассола на 260 г солей содержится ≈ 50 мг, способных сорбироваться на анионите. Оценка показывает, что достаточно насытить 1 г анионообменной смолы, чтобы заменить 1-2 литра изучаемого рассола.

Счетчик мгновенных нейтронов, созданный в ЛЯР ОИЯИ, имеет полезный объем около 10 литров. Его чувствительность составляет /если регистрировать 1 импульс за 10 суток при фоне 1 импульс за 100 дней/ 10^{-15} - 10^{-14} г/г для периода полураспада 10^8 - 10^9 лет, соответственно. Если на таком счетчике экспонировать сухой остаток десорбата или продукты от сжигания / $\approx 10^5$ г/ насыщенной смолы /которые составляют 10% от веса смолы/, то возможно зарегистрировать спонтанно делящийся излучатель при его относительной концентрации в солях гидротермальных вод приблизительно 10^{-19} - 10^{-18} г/г. Видимо, такой чувствительности весьма трудно достичь при исследовании твердых образцов.

Особое место среди твердых образцов занимают углистые хондриты, которые обогащены летучими элементами /Xe, Hg и др./^{/20/}. Если сверхтяжелый элемент по летучести близок к ртути или более летуч, то углистые хондриты могут оказаться единственными пока известными объектами, в которых можно ожидать определенного обогащения гипотетическим элементом. Горячие подземные воды, видимо, скорее должны обедняться столь летучим элементом, который будет переходить в газовую фазу и, возможно, накапливаться в структурных ловушках. В этой связи крайне желательна любая независимая попытка определения температуры кипения сверхтяжелого элемента. Андерс и Лаример^{/21/}, сравнивая концентрации таллия, висмута, индия, свинца и ксенона деления (^{136}Xe) в метеоритах с низкой температурой аккреции, пришли

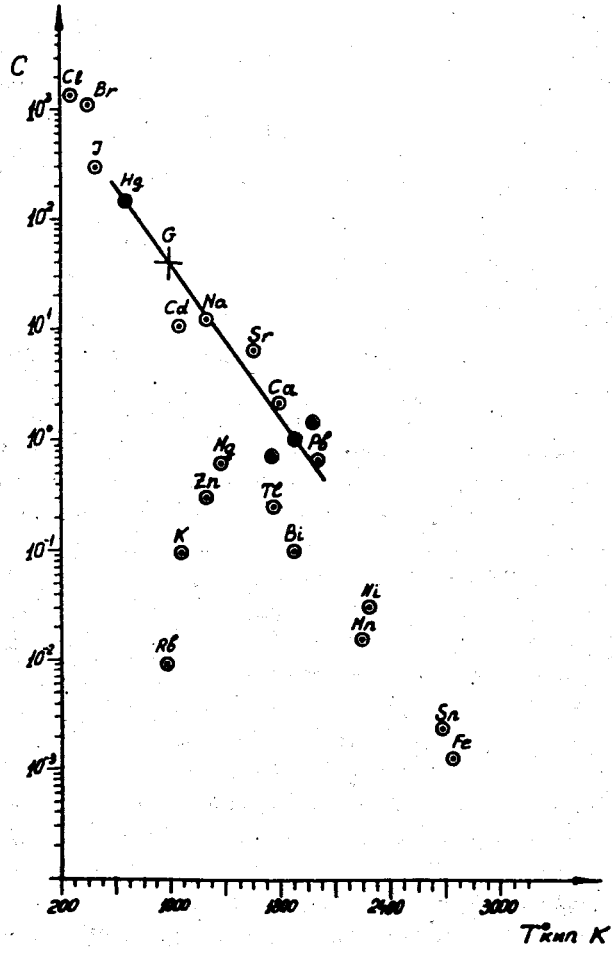
к выводу, что гипотетический сверхтяжелый элемент имеет температуру кипения 2500 ± 400 °К.

Если метеориты, образующиеся в наиболее низкотемпературной области протопланетного облака, обогащены летучими элементами, то естественно предположить, что концентрация летучих элементов в таких метеоритах должна коррелироваться с температурой кипения этих элементов.

Нами взяты концентрации ртути, таллия, висмута и свинца в углистых хондритах /тип 1/^{/22/} и логарифмы их отношения к кларку в метеоритах /Камерон, 1967/^{/23/} отложены в зависимости от их температуры кипения /на рис. 1 заштрихованные кружки/. Так как подобная зависимость должна быть линейной, то полученные точки соединены прямой. /Менее летучие элементы нами не рассматривались, т.к. они, подобно урану и торию^{/20/}, имеют приблизительно постоянную концентрацию в различных метеоритах/. Такая же величина для гипотетического элемента (G), полученная, исходя из концентрации ксенона деления в углистых хондритах,^{/20/} отложена на эту прямую. Отсюда получается, что искомый элемент может иметь температуру кипения приблизительно в два раза большую, чем ртуть, т.е. около 700 °.

Кроме гидротерм, приуроченных к глубинным разломам коры, представляют интерес в указанном выше смысле гидротермы, связанные с вулканами. Подобные гидротермы имеются во многих районах активного вулканизма. Наиболее интересной из них является вулканическая зона Таупо в Новой Зеландии. Кремнистые осадки, отлагающиеся там из воды, характеризуются исключительно высоким содержанием металлов /табл. 2/. Более полное описание гидротерм, приуроченных к районам вулканизма, не является целью настоящего сообщения.

Необходимо подчеркнуть, что не все типы подземных вод, приуроченных к зонам разломов и вулканической деятельности, являются одинаково интересными в указанном выше смысле. Хлориднонатриевые воды с большим содержанием хлор-иона / ≈ 4 моля/л/ заслуживают наибольшего внимания. Дело в том, что способность образования устойчивых растворимых хлоридных комплексов^{/18/}



Зависимость относительной концентрации элемента, деленной на его кларк (С), от его температуры кипения:

$$C = \frac{C_э}{K \Sigma C}, \text{ где } C_э - \text{концентрация элемента в мг/л,}$$

$\Sigma C_э$ - суммарная концентрация солей мг/л, К - кларковое содержание элемента в литосфере по Виноградову.

Таблица 2

Металлы в осадках горячих источников и парогидротерм скважин Новой Зеландии.
Концентрации, кроме указанных в процентах, даны в промиллях (г. на 10^3 кг) /24/

	SiO ₂	Au	Ag	As	Sb	Hg	Tl	Pb	Zn	P	W	Fe ₂ O ₃
Фраунг Лен Лейк, Рейландгу	80%	1	5	1,5	400	н/опр.	1	10	25	3%	3%	10%
Шампан Пул, преобладает Вайоталу	80	175	29	2%	170	320	15	50	-	-	-	-
Рогозава, преобладает СВВ.2	70	30	0,4	30%	15	0,5%	50	100	10	-	-	-
Охаки Пул, преобладает Брозлендс	85	500	400	10%	2000	630	25	70	-	-	-	-
Бродландс, преобладает СВВ.2	55	200	250	8%	200	1000	50	200	-	-	-	-

металлов имеет тенденцию увеличиваться с ростом Z элемента /10/.

Выводы:

1. Сверхтяжелые элементы с $Z = 112-115$, видимо, могут обладать повышенной летучестью. И если они существуют на Земле, то, вероятно, концентрируются в хлориднонатриевых гидротермах, приуроченных к районам с сильными нарушениями или отсутствием так называемого "гранитного слоя".

2. Перспективным для поисков сверхтяжелых элементов на территории СССР является район Каспийского моря, в частности, современная гидротермальная рудообразующая система на Челекене.

3. Интересны также в указанном выше смысле гидротермы Калифорнии /район Солтон-си/, Красного моря /Атлантис II и Дискавери/ и Новой Зеландии.

В заключение считаем своим приятным долгом принести глубокую благодарность Г.Н.Флерову за то, что он обратил наше внимание на гидротермальные источники как на перспективный объект для поисков сверхтяжелых элементов.

Искренне благодарим Г.М.Тер-Акопяна, Г.Н.Гончарова и И.Звару за участие в обсуждениях и ценные замечания, сделанные при прочтении работы.

Литература

1. Г.Н.Флеров. Международная конференция по физике тяжелых ионов. Дубна, февраль 1971. Сборник материалов ОИЯИ Д7-5769, стр. 43, Дубна, 1971.
2. Г.Н.Флеров и др. Международная конференция по физике тяжелых ионов. Дубна, февраль 1971. Сборник материалов Д7-5769, стр. 61, Дубна, 1971.
3. Г.Н.Флеров, И.Звара. ОИЯИ, Д7-6013, Дубна, 1971.
4. Г.Н.Флеров и др. ОИЯИ, Дб-4554, Дубна, 1969.
5. Г.М.Тер-Акопян и др. ОИЯИ, Р13-5381, Дубна, 1970.
6. А.Капусчик, В.П.Перельгин, С.П.Третьякова, В.И.Свидерский. ПТЭ, №43, /1968/.
- Г.Н.Флеров, В.П.Перельгин, О.Отгонсурен. ОИЯИ, Р7-6495, Дубна, 1972.

7. Г.Н.Флеров, Г.М.Тер-Акопян, А.Г.Попеко, Н.К.Скобелев, В.П.Перельгин, О.Отгонсурен. 1-я Европейская конференция по ядерной физике в Экс-ан-Провансе, Франция 26 июня - 1 июля 1972. Экс-ан-Прованс, 1972.
8. G.E.Moore. ORNL-4791, UC-4, Chemistry, August 1972.
9. W.Grimm, G.Herrmann and H.D.Schüssler. Phys.Rev.Letts. 26, 1040 (1971).
10. O.L.Keller et al. J.Phys.Chem., 74, 1127 (1970).
11. K.Bostrom, M.N.A.-APeterson. Economic Geology, 61, 1258 (1966).
12. Э.Буллард. Океан, стр. 29,37. Москва, изд. "Мир", 1971.
13. D.E.While, E.T.Anderson, D.K.Grubbs. Science, 139, 919 (1963).
14. Г.Н.Батурун, А.В.Коченев, Э.С.Тримонис. Океанология, 9/3/, 442 /1969/.
15. Л.М.Лебедев, Ю.Б.Бугельский, Геология рудных месторождений, №3 /1967/.
16. И.А.Резанов. Известия АН СССР, сер. геологическая №2, 3 /1969/.
17. Л.М.Лебедев, И.Б.Никитина. ДАН СССР, 183, № 2, геохимия /1968/.
18. Л.М.Лебедев, Н.Н.Баранов, И.Б.Никитина. Геохимия, №7, 823 /1971/.
19. А.А.Сауков. Геохимия ртуты. Труды ин-та геологических наук, вып. 78, минералого-геологическая серия № 17, стр. 92, Баку, 1946.
20. E.Anders, D.Neymann. Science, 164, 821 (1969).
21. E.Anders, J.W.Larimer. Science, 175, 987 (1972).
22. Handbook of Elemental Abundances in Meteorites, ed. by B.Mason, Series on Extraterrestrial Chemistry, v. 1, New York, 1971.
23. A.G.W.Cameron. Origin and Distribution of the Elements in Solar Systems. ed. by L.H.Ahrens, Perhamon Press, New York, 1968, p. 125.
24. B.G.Weissberg. Economic Geology 64, n. 1 (1969).

Рукопись поступила в издательский отдел
4 сентября 1973 года.