УДК 539.163:546.94

# ВОЗМОЖНОЕ СУЩЕСТВОВАНИЕ Hs В ПРИРОДЕ С ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ

# А. В. Иванов<sup>1</sup>

Институт земной коры, Сибирское отделение РАН, Иркутск, Россия

С геохимической точки зрения рассмотрена гипотеза возможности существования долгоживущего изотопа <sup>271</sup>Нs в природных молибденитах и осмиридах. Показано, что наличие Hs в этих минералах можно объяснить, только сделав *ad hoc* допущение о существовании изобарной пары <sup>271</sup>Bh–<sup>271</sup>Hs. Проверить это допущение можно посредством масс-спектрометрических измерений изотопных сдвигов U, Pb, Kr, Xe и Zr.

A hypothesis of existence in natural molybdenites and osmirides of a long-lived isotope  $^{271}$ Hs is considered from a geochemical point of view. It is shown that presence of Hs in these minerals can be explained only by making an additional *ad hoc* assumption on existence of isobaric pair of  $^{271}$ Bh $^{-271}$ Hs. This assumption could be tested by mass-spectrometric measurements of U, Pb, Kr, Xe and Zr isotopic shifts.

Extraordinary claims require extraordinary evidence. Carl Sagan

#### введение

В недавнем выпуске журнала «Ядерная физика» А. Маринов и др. [1] привели расчетные периоды полураспада гипотетического изотопа <sup>271</sup>Hs от  $1,3 \cdot 10^8$  до  $1,8 \cdot 10^{11}$  лет в зависимости от различных принимаемых параметров деформации ядра. Цель этих расчетов заключалась в согласовании теоретических данных с указаниями на экспериментально обнаруженную  $\alpha$ -активность с энергией  $\sim 4,4$  МэВ в некоторых природных объектах [2–4]. В данном сообщении с геохимической точки зрения рассматривается возможность нахождения Hs в молибдените и осмириде, в которых была обнаружена эта избыточная  $\alpha$ -активность [2, 4]. Обсуждение проблемы существования долгоживущих сверхтяжелых элементов с точки зрения теоретической и экспериментальной физики проводится в работах [5–9] и др.

### 1. ИСТОРИЯ ВОПРОСА

В начале 60-х гг. прошлого столетия В. В. Чердынцев и др. [10, 11]  $\alpha$ -спектрометрическим методом обнаружили избыток <sup>235</sup>U в магнетите и молибдените, требующий присутствия в природе трансуранового радиоактивного элемента. Последующие работы были

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>E-mail: aivanov@crust.irk.ru

направлены на идентификацию этого трансуранового элемента  $\alpha$ -спектрометрическим методом. В работах [2-4] в препаратах природных объектов различного возраста и генезиса (ископаемые костные останки, минералы магматических пород, железный метеорит и др.) обнаружена неидентифицированная  $\alpha$ -активность в интервале энергий 4,2-4,6 МэВ, а также определено наличие энергетического спектра, отождествляемого с <sup>239</sup>Ри. Кроме того, в ряде препаратов фиксировались энергетические спектры <sup>243</sup>Ат. В работах [2–3] сделано предположение, что  $\alpha$ -активность в интервале энергий 4,2–4,6 МэВ связана с <sup>247</sup>Cm, который, посредством двух  $\beta^-$ - и двух  $\alpha$ -распадов превращается в <sup>239</sup>Pu, а сам является продуктом распада радиоактивного изотопа еще более тяжелого трансуранового элемента. По химическим свойствам этот трансурановый элемент походил на осмий [3]. В работе [4] проанализированы различные фракции осмиридия после химической пробоподготовки и также выявлена  $\alpha$ -активность с энергией  $\sim 4.4$  МэВ. Для объяснения наблюдаемого феномена высказано предположение о возможном существовании долгоживущего сверхтяжелого элемента с химическими свойствами осмия, известного в настоящее время под названием хассий (Hs, элемент 108). Предполагалась следующая цепь радиоактивных превращений между гипотетическим долгоживущим изотопом <sup>271</sup>Нs и <sup>247</sup>Сm:

$${}^{271}\text{Hs} \xrightarrow{\alpha} {}^{267}\text{Sg} \xrightarrow{\alpha} {}^{263}\text{Rf} \xrightarrow{\alpha} {}^{259}\text{No} \xrightarrow{\alpha} {}^{255}\text{Fm} \xrightarrow{\alpha} {}^{251}\text{Cf} \xrightarrow{\alpha} {}^{247}\text{Cm}.$$
(1)

<sup>247</sup>Ст посредством последовательных  $\alpha$ - и  $\beta$ -распадов превращается в стабильный изотоп <sup>207</sup>Pb с промежуточным долгоживущим изотопом <sup>235</sup>U ( $T_{1/2} = (703.8 \pm 0.5) \times 10^6$  лет [12]):

$${}^{247}\text{Cm} \xrightarrow{\alpha} {}^{243}\text{Pu} \xrightarrow{\beta^-} {}^{243}\text{Am} \xrightarrow{\alpha} {}^{239}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}\text{Pu} \xrightarrow{\alpha} {}^{235}\text{U} \xrightarrow{7\alpha+7\beta^-} {}^{207}\text{Pb}.$$
(2)

Исходя из оцененной распространенности эмиттера  $\alpha$ -частиц с энергией  $\sim 4,4$  МэВ в работе [2] вычислен период полураспада <sup>247</sup>Ст как  $(2,5\pm0,5)\cdot10^8$  лет, что на порядок больше экспериментально установленного значения  $(1,56\pm0,05)\cdot10^7$  лет [12]. Позднее период полураспада  $(2,5\pm0,5)\cdot10^8$  лет был приписан <sup>271</sup>Hs [1].

Несмотря на важность результатов [2–4, 10, 11] и вытекающих из этих результатов следствий, они не проверялись в дальнейшем. В то же время указания на обнаружение  $\alpha$ -активности с энергией ~ 4,4 МэВ в торите из гранита Конвей (Англия) [13] не были подтверждены более поздними исследованиями тех же самых образцов [14, 15].

#### 2. ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИСУТСТВИЯ Нѕ В МОЛИБДЕНИТЕ И ОСМИРИДЕ

Известно, что Hs является гомологом Os [16]. Это позволяет рассмотреть возможность присутствия Hs в природных образцах по аналогии с распространенностью в них Os. Рассмотрим молибденит и осмирид — минералы, которые исследовались  $\alpha$ -спектрометрическим методом в работах [2, 4]. Геологическое описание мест отбора проб изученных минералов крайне ограничено. Однако эти минералы являются типоморфными для магматических пород, что позволяет распространить известные геохимические характеристики этих минералов на изученные пробы.

### 44 Иванов А. В.

Молибденит ( $MoS_2$ ) кристаллизуется в подчиненном количестве в некоторых типах кислых (гранитных) магм. Иногда он образует скопления в гранитах, но чаще встречается в зонах гидротермальной проработки. В целом, молибденит можно рассматривать как минерал, образование которого исключительно связано с процессами, происходящими в земной коре. Молибденит повсеместно используется для Re-Os-датирования, поэтому распределение Re и Os в нем хорошо изучено [17-21 и ссылки в этих работах]. Сразу обращает на себя внимание, что этот минерал изначально не содержит осмия. Весь осмий в нем представлен изотопом <sup>187</sup>Os, который накапливается в ходе геологического времени в результате  $\beta^-$ -распада <sup>187</sup>Re. Исходя из этого представляется маловероятным, чтобы молибденит мог захватывать сколько-нибудь значимое количество Hs, если этот элемент присутствует в природе. Таким образом, либо следует поставить под сомнение результаты работ [2-4, 10, 11], либо требуется предположить, что изотоп <sup>271</sup>Hs является продуктом распада изотопа какого-то другого сверхтяжелого элемента. Таким изотопом мог бы быть гипотетический долгоживущий  $\beta^-$ -активный изотоп <sup>271</sup>Bh (борий, элемент 107). Учитывая, что Вh является гомологом Re [22], а Re обычно содержится в молибденитах в большом количестве (десятые доли процента), можно ожидать, что Вh, если он существует в природе, при образовании молибденита будет захватываться кристаллической решеткой этого минерала.

Иными словами, наличие в молибденитах Hs требует предположения о существовании достаточно долгоживущего  $\beta^-$ -активного <sup>271</sup>Bh или гомолога молибдена — <sup>271</sup>Sg (сиборгий, элемент 106), который посредством двух  $\beta^-$ -распадов превращается в <sup>271</sup>Hs. Если это допущение верно, тогда присутствие <sup>271</sup>Hs в молибдените находит логичное объяснение с точки зрения геохимических свойств этого минерала.

Осмирид — природный сплав осмия и иридия с примесями других платиноидов, характерный для пород ультраосновного состава (перидотитов). Он связан с процессами, происходящими в мантии Земли [23–25 и ссылки в этих работах]. Учитывая, что Оs в этом минерале является основным элементом, следует ожидать, что Hs, если он существует в мантии Земли, должен присутствовать в этом минерале в значимом количестве наряду с Os.

Допустим, что оценка периода полураспада <sup>271</sup>Hs  $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^8$  лет верна [2]. Тогда практически весь <sup>271</sup>Hs, попавший на Землю во время ее формирования ~ 4,5 млрд лет назад, должен был бы распасться. Сверхтяжелые элементы образуются при взрывах сверхновых и, возможно, присутствуют в космических лучах высоких энергий [26]. Это позволяет предположить существование непрерывного притока на Землю сверхтяжелых элементов вместе с космической пылью, усиливающегося при прохождении солнечной системы через спиральные рукава нашей галактики. Косвенным образом на это может указывать обнаружение <sup>239</sup>Pu в железомарганцевых конкрециях дна Тихого океана и Финского залива [3]. В мантию Земли сверхтяжелые элементы могли бы попадать посредством субдуцирования океанических осадков (погружения океанической плиты в мантию Земли в нисходящей ветви мантийной конвекции). Этот процесс попадания океанических осадков в мантию надежно задокументирован посредством геолого-геофизических и геохимических исследований [27–29 и ссылки в этих работах].

Рассмотрим еще одну возможность попадания Hs в мантию Земли. Для этого допустим, что  $^{271}$ Hs является продуктом  $\beta^-$ -распада  $^{271}$ Bh. Согласно современным геохимическим представлениям Re преимущественно концентрируется в металлическом ядре Земли [30, 31]. Исходя из этого, можно предположить, что ядро обогащено  $^{271}$ Bh и

продуктом его распада <sup>271</sup>Hs. Одни авторы считают, что вещество ядра, обогащенное радиогенным изотопом <sup>187</sup>Os (и соответственно <sup>271</sup>Hs согласно нашему допущению), может переноситься к поверхности Земли восходящими конвективными потоками (плюмами) [32]. В частности, такая интерпретация предложена для некоторых осмиридов [33]. Другие авторы отвергают принципиальную возможность обмена веществом между ядром и верхней мантией [34, 35] или допускают только ограниченный обмен вещества [36]. Обогащение вулканических пород и осмиридов радиогенным <sup>187</sup>Os можно также объяснить сугубо за счет процессов, протекающих в верхней мантии [37] (см. обзор по проблеме [38]).

# 3. ДИСКУССИЯ

Из предыдущего раздела видно, что гипотеза присутствия Hs в природных минералах молибдените и осмириде не может быть принята без ряда дополнительных *ad hoc* допущений. Кроме того, предполагавшаяся в [4] цепь распадов (уравнение (1)), возможно, не существует в природе вообще, так как согласно новым данным <sup>263</sup>Rf распадается путем спонтанного деления, а не  $\alpha$ -распада [12, 39]. Однако, принимая допущение о сосуществовании долгоживущих изотопов Hs и Bh в молибдените, можно предположить следующую цепочку радиоактивных превращений:

$${}^{271}\text{Bh} \xrightarrow{\alpha} {}^{267}\text{Db} \xrightarrow{\alpha} {}^{263}\text{Lr} \xrightarrow{\alpha} {}^{259}\text{Md} \xrightarrow{\alpha(3\%)} \xrightarrow{2^{55}\text{Es}} \xrightarrow{\underline{\beta^-(92\%)}} {}^{255}\text{Fm} \xrightarrow{\alpha} {}^{251}\text{Cf} \xrightarrow{\alpha} {}^{247}\text{Cm}.$$

$$\xrightarrow{2^{55}\text{Es}} \xrightarrow{\alpha(8\%)} {}^{251}\text{Bk} \xrightarrow{\underline{\beta^-}} (3)$$

При этом основная часть продуктов деления будет представлена осколками спонтанного деления:

$${}^{271}\text{Bh} \xrightarrow{\alpha} {}^{267}\text{Db} \xrightarrow{\alpha} {}^{263}\text{Lr} \xrightarrow{\alpha} {}^{259}\text{Md} \xrightarrow{sf(97\%)}, \tag{4}$$

$$^{271}Bh \xrightarrow{\beta^{-}} ^{271}Hs \xrightarrow{\alpha} ^{267}Sg \xrightarrow{\alpha} ^{263}Rf \xrightarrow{sf(\sim 100\%)} .$$
(5)

Изотопы  $^{271}$ Bh,  $^{271}$ Hs,  $^{267}$ Sg,  $^{267}$ Db и  $^{263}$ Lr пока что не были получены экспериментально и поэтому цепочки распада (3), (4) и (5) весьма гипотетичны.

Таким образом, идея о присутствии долгоживущих изотопов Hs в некоторых природных объектах [2–4] в результате обнаружения избыточной активности <sup>235</sup>U, <sup>239</sup>Pu и не идентифицированной  $\alpha$ -активности с энергией ~ 4,4 МэВ в различных природных объектах, не может быть принята без дополнительных допущений. Учитывая, что данные работ [2–4, 10, 11] не подвергались экспериментальной проверке, существует насущная необходимость такой проверки. В природных образцах, обогащенных гипотетическим изотопом <sup>271</sup>Hs, следует ожидать аномального обогащения изотопом <sup>235</sup>U, а в древних образцах (сотни миллионов – миллиарды лет) — еще и обогащения изотопом <sup>207</sup>Pb. Кроме того, должны наблюдаться изотопные сдвиги Kr, Xe, Zr и других элементов, образующихся при спонтанном делении. До подтверждения этих эффектов прямыми масс-спектрометрическими методами попытка интерпретации данных работ [2–4, 10, 11] в контексте существования сверхтяжелых элементов в природе, по-видимому, не является целесообразной. 46 Иванов А. В.

## выводы

Рассмотрена обсуждавшаяся в литературе [1–4, 10, 11] гипотеза присутствия в природных объектах долгоживущего изотопа Hs, основанная на экспериментальных данных  $\alpha$ -спектрометрии. Исходя из геохимических свойств Os (гомолога Hs) и Re (гомолога Bh) сделан вывод, что для объяснения этих экспериментальных данных требуется допущение о существовании изобарной пары <sup>271</sup>Bh–<sup>271</sup>Hs. Данное допущение требует проверки посредством измерения изотопных сдвигов U, Pb, Kr, Xe и Zr в природных объектах (например, молибденитах) посредством прямых масс-спектрометрических измерений.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 05-05-64281. Автор благодарит А.А.Балдина за поддержку и В.В.Кобычева за полезные замечания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Marinov A. et al.* New outlook on the possible existence of superheavy elements in nature // Phys. At. Nucl. 2003. V. 66. P. 1137–1145.
- 2. Чердынцев В.В., Михайлов В.Ф. Первозданный заурановый изотоп в природе // Геохимия. 1963. № 1. С. 3–15.
- 3. Чердынцев В. В. и др. Плутоний-239 в природе // Геохимия. 1968. № 4. С. 395-401.
- Meier H. et al. Über die Existenz einer unbekannten natürlichen α-Aktivität im 4.3–4.6 MeV-Bereich // Z. Naturforsch. 1970. Bd. 25. S. 79–87.
- 5. Оганесян Ю. Ц. Могут ли существовать в природе сверхтяжелые элементы? // Краткие сообщ. ОИЯИ. 1996. № 6. С. 49–58.
- 6. Oganessian Yu. Synthesis and decay properties of superheavy atoms in nuclear reactions induced by stable and radioactive ion beams // Eur. Phys. J. A. 2002. V. 13. P. 135–141.
- 7. Собичевски А. Современное представление о стабильности тяжелых и сверхтяжелых ядер // УФН. 1996. Т. 166. С. 943–948.
- Hofmann S. Techniques for the discovery of new elements // Nucl. Instr. Meth. B. 1997. V. 126. P. 310–315.
- Royer G. Alpha emission and spontaneous fission through quasi-molecular shapes // J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. 2000. V. 26. P. 1149–1170.
- 10. *Чердынцев В.В. и др.* Избыток <sup>235</sup>U в магнетите с повышенным содержанием актиния // Геохимия. 1960. № 4. С. 373–374.
- 11. *Чердынцев В. В. и др.* Изотопы урана в природных условиях. П. Изотопный состав минералов // Геохимия. 1961. № 10. С. 840–848.
- 12. Голашвили Т.В. и др. Справочник нуклидов-2: М.: ЦНИИатоминформ, 2002. 348 с.
- 13. Cherry R. D., Richardson K. A., Adams J. A. S. Unidentified excess alpha-activity in the 4.4-MeV region in natural thorium samples // Nature. 1964. V. 202. P. 639–641.

- Петржак К.А., Якунин М.И., Тер-Акопян Г.М. К вопросу о неидентифицированной α-активности торита // АЭ. 1972. Т. 32. С. 179–181.
- Gentry R. V. et al. Reinvestigation of the α-Activity of Conway Granite // Nature. 1978. V. 273. P. 217–218.
- Düllmann Ch. E. et al. Chemical investigation of hassium (element-108) // Nature. 2002. V.418. P.859–862.
- 17. Иванов А. В., Палесский С. В. Анализ изотопных отношений осмия методом ICP-MS при химическом травлении молибденита: приложение к Re–Os-датированию с предварительной нейтронной активацией // Геохимия. 2003. № 10. С. 1121–1126.
- Raith J. G., Stein H. J. Re–Os dating and sulfur isotope composition of molybdenite from tungsten deposits in western Namaqualand, South Africa: implications for ore genesis and the timing of metamorphism // Mineral. Deposita. 2000. V. 35. P. 741–753.
- 19. Selby D. et al. Re–Os and U–Pb geochronology of the Clear Creek, Dublin Gulch, and Mactung deposits, Tombstone Gold Belt, Yukon, Canada: absolute timing relationships between plutonism and mineralization // Can. J. Earth. Sci. 2003. V. 40. P. 1839–1852.
- Stein H. J. et al. The remarkable Re–Os chronometer in molybdenite: How and why it works? // Terra Nova. 2001. V. 13. P. 479–486.
- Stein H.J. et al. Re–Os ages for Archean molybdenite and pyrite, Kuittila-Kivisio, Finland and Proterozoic molybdenite, Kibeliali, Lithuania: testing the chronometer in a metamorphic and metasomatic setting // Mineral. Deposita. 1998. V. 33. P. 329–345.
- 22. Eichler R. et al. Chemical characterization of bohrium (element 107) // Nature. 2000. V.407. P.63–65.
- Meibom A., Frei R. Evidence for an ancient osmium isotopic reservoir in Earth // Science. 2002. V. 296. P. 516–518.
- 24. *Meibom A., Frei R., Sleep N.H.* Osmium isotopic compositions of Os-rich platinum group element alloys from the Klamath and Siskiyou Mountains // J. Geophys. Res. B. 2004. V. 109. Art. No. B02203.
- 25. *Meibom A. et al.* Re–Os isotopic evidence for long-lived heterogeneity and equilibration processes in the Earth's upper mantle // Nature. 2002. V. 419. P. 705–708.
- 26. Perelygin V. P. et al. On search and identification of tracks due to short-lived SHE nuclei in extraterrestrial crystals // Rad. Meas. 2003. V. 36. P. 271–279.
- Morris J., Valentine R., Harrison T. Be-10 imaging of sediment accretion and subduction along the northeast Japan and Costa Rica convergent margins // Geology. 2002. V. 30. P. 59–62.
- Davidson J. P. Lesser Antilles isotopic evidence of the role of subducted sediment in island-arc magma genesis // Nature. 1983. V. 306. P. 253–256.
- 29. White W. M., Dupre B. Sediment subduction and magma genesis in the Lesser Antilles isotopic and trace-element constraints // J. Geophys. Res. B. 1986. V. 91. P. 5927–5941.
- Walker R. J., Morgan J. W., Horan M. F. Os-187 enrichment in some plumes evidence for core-mantle interaction // Science. 1995. V. 269. P. 819–822.

#### 48 Иванов А. В.

- Walker R. J. et al. Applications of the Pt-190–Os-186 isotope system to geochemistry and cosmochemistry // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 4799–4807.
- 32. Brandon A. D. et al. Os-186–Os-187 systematics of Hawaiian picrites // Earth Planet. Sci. Lett. 1999. V. 174. P. 25–42.
- 33. *Bird J. M. et al.* Osmium and lead isotopes of rare OsIrRu minerals: derivation from the core-mantle boundary region? // Ibid. V. 170. P. 83–92.
- 34. Anderson D. L. Top-down tectonics // Science. 2001. V. 293. P. 216-218.
- 35. Foulger G. R., Natland J. H. Is «hotspot» volcanism a consequence of plate tectonics // Science. 2003. V. 300. P. 921–922.
- 36. Балышев С.В., Иванов А.В. Низкоплотностные аномалии в мантии: всплывающие плюмы и/или разогретые погребенные литосферные плиты? // Докл. РАН. 2001. Т. 380. С. 523–527.
- 37. Smith A. D. Critical evaluation of Re–Os and Pt–Os isotopic evidence on the origin of intraplate volcanism // J. Geodynamics. 2003. V. 36. P. 469–484.
- Ivanov A. V., Balyshev S. O. Mass flux across the lower-upper mantle boundary: vigorous, absent or limited? // Foulger G. R. et al. Plates, Plumes & Paradigms. Geological Society of America. Princeton, 2005. Special Paper 388. P. 327–346.
- Kratz J. V. et al. An EC-branch in the decay of 27-s <sup>263</sup>Db: Evidence for the isotope <sup>263</sup>Rf // Radiochimica Acta. 2003. V.91. P. 59–62.

Получено 24 января 2005 г.