

Г. Н. ГОНЧАРОВ

О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ СВЕРХТЯЖЕЛОГО ЭЛЕМЕНТА
- В МЕТЕОРИТАХ

(Представлено академиком Г. Н. Флеровым 2 IV 1973)

В последнее время в ряде работ ((¹, ²) и др.) была отмечена допустимость связи между аномалиями в изотопном составе метеоритного ксенона и делением сверхтяжелых элементов (с.т.э.), которые, возможно, существовали в ранней истории солнечной системы. В спектрах распределения масс изотопов ксенона, образующихся при делении, обнаружены аномалии двух типов ((¹, ⁴, ⁵) и др.). В обогащенных кальцием метеоритах — ахондритах найден ксенон деления, сходный по своему изотопному составу с ксеноном, образующимся при спонтанном делении ²⁴⁴Pu (⁶).

В углистых хондритах распределение изотопов в делительном ксеноне характеризуется повышенным по сравнению с наблюдающимся в продуктах деления ²⁴⁴Pu отношением тяжелых изотопов ксенона ¹³⁶Xe и ¹³⁴Xe к ¹³²Xe (⁴). В работах (², ⁷) сделано предположение о том, что f ¹³⁶Xe в углистых хондритах связан с делением летучего с.т.э. с порядковым номером 111 или 115.

В настоящей работе для решения вопроса о химической природе элементов, с делением которых связывается избыток тяжелых изотопов ксенона в метеоритах, использован факторный анализ в модели главных компонент, позволяющий производить спектральное разложение корреляционных матриц с выделением взаимосвязей между элементами, устанавливаемых в отдельных процессах (⁸).

В качестве признаков спонтанно делящихся элементов в статистическую обработку включены опубликованные в литературе значения обилия f ¹³⁶Xe в метеоритах ((², ³, ⁵, ⁹, ¹⁰) и др.) и отношения делительных компонент

$\frac{{}^{136}Xe}{{}^{132}Xe}$ ((³⁻⁵) и др.). Поведение их изучалось в зависимости от распределения 69 признаков, представленных обилиями в метеоритах большинства из химических элементов и некоторых из их изотопов и (K—Ag)-возраста. Эти данные собраны из литературы, опубликованной к осени 1971 г. и включающей более 200 источников.

Наиболее полный объем выборки, подвергавшейся статистическому анализу, был представлен группой из 90 метеоритов, которая включала 34 углистых хондрита, 3 урейлита, 18 ахондритов, 32 обыкновенных и 3 энстатитовых хондрита.

В выборке метеоритов, представленных преимущественно ахондритами (8 ахондритов и 2 обыкновенных хондрита), высокие положительные коэффициенты корреляции ($\geq 0,8$), с вероятностью 95% значимо отличающиеся от нуля, установлены между отношением $\frac{{}^{136}Xe}{{}^{132}Xe}$ и Al, Si, Sc, Sr, Ba, Eu. Относительно высокие положительные коэффициенты корреляции ($\geq 0,55$), но значимые с меньшей вероятностью (~93%), отмечаются и для аналогичных связей с Ti, Zr, U. Эти наблюдения подкрепляют выводы предыдущих исследователей, связывающих спонтанный делитель в ахондритах с актиноидным элементом — плутонием.

В выборке из 51 метеорита (34 углистых хондрита, 3 урейлита, 5 ахондритов, 7 обыкновенных и 2 энстатитовых хондрита) на периодической кривой изменения величины коэффициента парной корреляции (r_i) между обилиями f ¹³⁶Xe и химических элементов наблюдаются два ряда положительных максимумов, которые принадлежат галогенам (F, Cl, Br, I, At)

я элементам IIБ подгруппы, причем у элементов 6 периода последний смещен от Hg к Tl и Pb (рис. 1). Величина r_i закономерно возрастает при переходе от верхних к нижним периодам системы Д. И. Менделеева у галогенов (от F к At), благородных газов (от Ne к Rn). В соответствии с вторичной периодичностью зависимость r_i от Z оказывается нелинейной у элементов IB, IIБ и IIIА подгрупп.

Расчеты величины r_i в более однородных по составу группах метеоритов показывают, что в углистых хондритах $^{136}_f\text{Xe}$ связан, по-видимому, с делением только летучего элемента; в группе метеоритов, представленных ахондритами, обыкновенными и энстатитовыми хондритами, $^{136}_f\text{Xe}$ может быть продуктом деления и летучего, и актиноидного излучателей.

Как было показано выше в свободной совокупности, вклад ^{244}Pu в связях $^{136}_f\text{Xe}$ с другими элементами практически не ощутим (рис. 1). Поэтому не случайно

ближайшими соседями $^{136}_f\text{Xe}$ в координатах I и II по силе влияния факторов на диаграммах, построенных на основании обработки данных по 90 метеоритам, среди следовых элементов оказываются, как правило, Hg, Cd, Ag, Br, J, At, Tl, Pb, Bi, В, In и среди макрокомпонентов H_2O , С и FeS. Последнее обстоятельство может быть обусловлено преимущественной концентрацией летучего с.т.э. в углистой и сульфидной фазах метеоритов. С металлической фазой и силикатами, как показывают результаты факторного анализа, летучий с.т.э. не связан.

При обработке корреляционной матрицы 26 признаков, включавших $^{136}_f\text{Xe}$ и ассоциированные с ним летучие элементы, методом главных компонент выделено 6 факторов, объясняющих 92,5% многообразия данных по этим признакам. В I факторе с дисперсией 55,6% все переменные имеют значимые положительные факторные нагрузки и, следовательно, этот фактор является общим для данного набора признаков. Следующие факторы с меньшим значением дисперсии являются более специфическими и их можно использовать для сужения круга признаков, имеющих устойчивые положительные корреляционные связи с обилием $^{136}_f\text{Xe}$. Эта задача решалась путем нахождения восстановленных корреляционных матриц (8) после исключения I фактора в процессах, определяемых суммой 2+3, 2+3+4, 2+3+4+5 и 2+3+4+5+6 факторов. В этом случае выявляются связи $^{136}_f\text{Xe}$ с другими показателями в предположении действия не всего выделяемого спектра процессов образования метеоритов, как это было при определении коэффициентов парной корреляции (рис. 1), а только отдельных его составляющих. В табл. 1, где приведены некоторые наиболее важные из расчетных значений, отчетливо видно, что при вычитании I фактора $^{136}_f\text{Xe}$ имеет сильные положительные связи во всех указанных комбинациях факторов только с двумя элементами — таллием и ртутью. Важно также отметить, что восстановленные коэффициенты корреляции между Tl и Hg в рассмотренных комбинациях факторов также высоки и приближаются к 1,0 и, следовательно, с.т.э. Tl и Hg образуют одну устойчивую ковариантную группу.

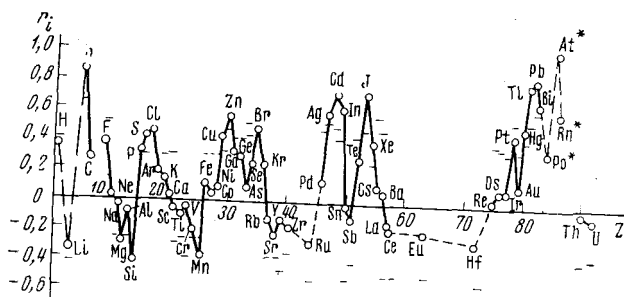


Рис. 1. Зависимость коэффициентов парной корреляции между обилиями $^{136}_f\text{Xe}$ и химических элементов в метеоритах от порядкового номера Z этих элементов. Значения r_i для Po, At и Rn получены путем линейной экстраполяции. Горизонтальными штрихами показаны величины r_i , значимо отличающиеся от нуля с вероятностью 95%

При обработке корреляционной матрицы 26 признаков, включавших $^{136}_f\text{Xe}$ и ассоциированные с ним летучие элементы, методом главных компонент выделено 6 факторов, объясняющих 92,5% многообразия данных по этим признакам. В I факторе с дисперсией 55,6% все переменные имеют значимые положительные факторные нагрузки и, следовательно, этот фактор является общим для данного набора признаков. Следующие факторы с меньшим значением дисперсии являются более специфическими и их можно использовать для сужения круга признаков, имеющих устойчивые положительные корреляционные связи с обилием $^{136}_f\text{Xe}$. Эта задача решалась путем нахождения восстановленных корреляционных матриц (8) после исключения I фактора в процессах, определяемых суммой 2+3, 2+3+4, 2+3+4+5 и 2+3+4+5+6 факторов. В этом случае выявляются связи $^{136}_f\text{Xe}$ с другими показателями в предположении действия не всего выделяемого спектра процессов образования метеоритов, как это было при определении коэффициентов парной корреляции (рис. 1), а только отдельных его составляющих. В табл. 1, где приведены некоторые наиболее важные из расчетных значений, отчетливо видно, что при вычитании I фактора $^{136}_f\text{Xe}$ имеет сильные положительные связи во всех указанных комбинациях факторов только с двумя элементами — таллием и ртутью. Важно также отметить, что восстановленные коэффициенты корреляции между Tl и Hg в рассмотренных комбинациях факторов также высоки и приближаются к 1,0 и, следовательно, с.т.э. Tl и Hg образуют одну устойчивую ковариантную группу.

Восстановленные коэффициенты корреляции r между ^{136}Xe и другими показателями (исключен I фактор)

| Показатели | Показатели | | | | Показатели | Показатели | | | |
|------------|------------|-------|---------|-----------|-------------------|------------|-------|---------|-----------|
| | 2+3 | 2+3+4 | 2+3+4+5 | 2+3+4+5+6 | | 2+3 | 2+3+4 | 2+3+4+5 | 2+3+4+5+6 |
| In | -0,97 | -0,64 | -0,69 | -0,05 | Cd | +0,82 | +0,84 | +0,43 | +0,40 |
| Cu | -0,20 | -0,32 | -0,02 | -0,09 | Ag | +0,96 | +0,29 | +0,29 | +0,19 |
| Tl | +0,99 | +0,95 | +0,96 | +0,79 | Pd | +0,75 | +0,73 | +0,27 | +0,24 |
| Hg | +0,99 | +0,99 | +0,98 | +0,83 | Ga | +0,79 | +0,53 | -0,02 | -0,02 |
| J | +0,52 | +0,31 | +0,33 | +0,42 | ^{84}Kr | -0,98 | -0,93 | -0,80 | -0,75 |
| Br | -0,78 | -0,56 | -0,63 | +0,41 | At | +0,54 | +0,45 | +0,49 | +0,37 |
| Bi | +0,36 | +0,23 | +0,40 | +0,35 | ^{132}Xe | -0,99 | -0,99 | -0,77 | -0,76 |
| Zn | +0,04 | +0,06 | -0,16 | -0,27 | | | | | |

Сопоставление факторов с процессами дифференциации газовой туманности и аккреции метеоритов позволяет установить термохимические свойства с.т.э. и высказать предположение о его порядковом номере. Наблюдаемые в настоящее время соотношения между летучими элементами в метеоритах можно рассматривать как сумму их взаимосвязей, установившихся в процессах дифференциации газовой туманности после завершения нуклеосинтеза, конденсации этих элементов из газовой фазы на частицы тугоплавких минералов или хондрул и миграции в первоначальных для метеоритов родительских телах под действием метаморфизма.

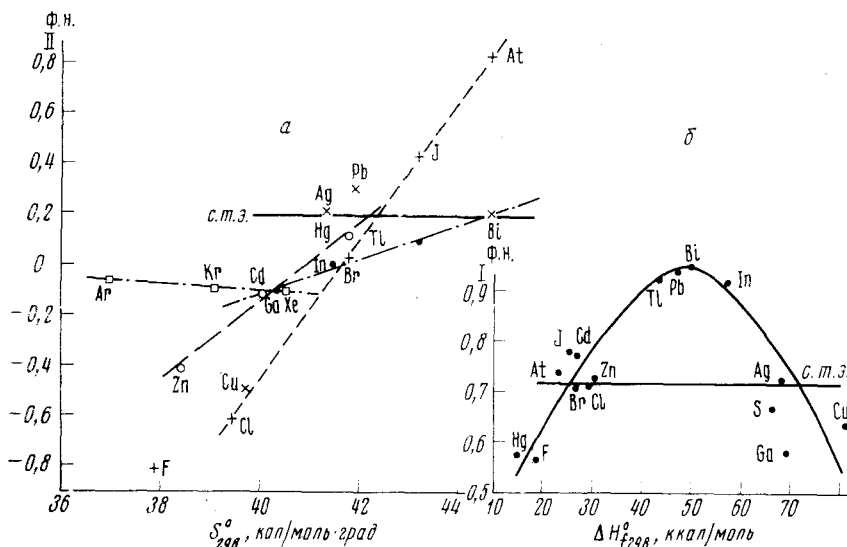


Рис. 2. Зависимость факторных нагрузок (ф.н.) летучих элементов от энтропии S^0_{298} их одноатомных (а), теплоты атомизации $\Delta H^0_{f,298}$ (б)

Однако степень разделения отдельных компонентов при метаморфизме малых тел была незначительной ⁽¹¹⁾ и поэтому первые два по силе влияния фактора, объясняющие наибольшую часть суммарной дисперсии летучих элементов, можно попытаться сопоставить с параметрами, регулируемыми разделение летучих элементов в процессах дифференциации из газовой туманности и конденсации из газовой фазы.

При сопоставлении во втором по силе влияния факторе (дисперсия 13,6%) факторных нагрузок летучих элементов с энтропией их одноатомных газов, в соответствии с которой происходит разделение этих элементов при наличии температурного градиента, обнаруживается хорошая прямолинейная зависимость 9 элементов IIB, IIIA, VIIA подгрупп

(рис. 2). Поскольку в подгруппах элементов, согласно целому ряду полумпирических соотношений ⁽¹²⁾, устанавливающих зависимость между энтропией и массой элемента, энтропия элемента не может быть ниже энтропии его более легкого гомолога, энтропия одноатомного газа S_{298}^0 с.т.э. может принимать значения 42,2 или 44,7 кал/(моль·град), находящиеся на пересечении факторной нагрузки f_{Xe}^{136} и энтропийных зависимостей ИВ и IIIA подгрупп (рис. 2).

В I факторе, определяющем взаимосвязи между летучими элементами в процессе их конденсации из газовой фазы, факторные нагрузки летучих элементов скоррелированы с их теплотами атомизации ΔH_{f298}^0 при 298° К, а для некоторых из них (металлов) и с теплотами испарения $\Delta H_{\text{исп}}$. Величине факторной нагрузки f_{Xe}^{136} соответствуют две пары значений теплоты атомизации и испарения: $\Delta H_{f298}^0 = 26$ и 70 ккал/моль (рис. 2); $\Delta H_{\text{исп}} = 24$ и 64 ккал/моль.

Учитывая, что между S_{298}^0 и ΔH_{f298}^0 в отдельных подгруппах элементов существует прямолинейная зависимость, исходя из значений S_{298}^0 , полученных для с.т.э. по II фактору, можно оценить и возможные значения ΔH_{f298}^0 с.т.э., которые оказываются равными 14 и 29 ккал/моль. Отсюда следует, что из двух пар значений ΔH_{f298}^0 и $\Delta H_{\text{исп}}$, полученных по I фактору в качестве наиболее вероятных для с.т.э., должны быть выбраны наименьшие — 26 и 24 ккал/моль соответственно. Поскольку величина ΔH_{f298}^0 с.т.э., полученная в I факторе (26 ккал/моль), ближе к аналогичному значению, устанавливаемому во II факторе для аналога TI (29 ккал/моль), наиболее вероятное из двух возможных значений S_{298}^0 с.т.э. равно 44,7 кал/(моль·град).

Согласно правилу Трутона, которое хорошо соблюдается для многих веществ с погрешностью $\pm 10\%$, $\Delta S_{\text{исп}}$ с.т.э. может быть принята равной 22 ± 2 кал/(моль·град). Поэтому

$$T_{\text{кип с.т.э.}} = \Delta H_{\text{исп}} / \Delta S_{\text{исп}} = 24 \cdot 1000 / 22 \approx 1100^\circ \text{ К.}$$

Полученные в результате проведенного выше анализа факторов термодимические свойства с.т.э. ($S_{298}^0 = 44,7$ кал/(моль·град), $\Delta H_{f298}^0 = 26-29$ ккал/моль, $\Delta H_{\text{исп}} = 24$ ккал/моль, $T_{\text{кип}} = 1100^\circ \text{ К}$) близки к аналогичным значениям термодимических параметров, ожидаемых для 113 элемента — аналога таллия ⁽¹³⁾, и хорошо согласованы с ходом вертикальной зависимости их от атомного номера элемента для IIIA подгруппы.

Вывод Андерса и Ларимера ⁽⁷⁾, что с.т.э. имеет $\Delta H_{\text{исп}} = 54$ ккал/моль и, следовательно, является вероятнее всего 111 и 115 элементом, представляется менее обоснованным, так как они при решении приближенного уравнения конденсации следового элемента из газовой фазы использовали параметры, не поддающиеся пока достаточно строгой оценке.

Автор выражает глубокую признательность акад. Г. Н. Флерову, возбуждавшему интерес к данной теме, за оказанное содействие при выполнении работы и благодарит М. Д. Белонина, предоставившего программы факторного анализа.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
28 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Dakowski, Earth Planet. Sci. Lett., v. 6, 152 (1969). ² E. Anders, D. Heymann, Science, v. 164, 821 (1969). ³ M. N. Munk, Earth Planet. Sci. Lett., v. 3, 457 (1967). ⁴ R. O. Pepin, In: Origin and Distribution of the Elements, Oxford, 1968, p. 379. ⁵ Ю. А. Шуколюков, Деление ядер урана в природе, М., 1970. ⁶ E. C. Alexander, R. S. Lewis et al., Science, v. 172, 837 (1971). ⁷ E. Anders, J. W. Larimer, ibid., v. 175, 981 (1972). ⁸ М. Белонин, И. В. Татаринцев и др., Факторный анализ в нефтяной геологии, Обзор ВИЭМС, М., 1971. ⁹ M. W. Rowe, Geochim. et cosmochim. acta, v. 34, 1019 (1970). ¹⁰ E. Mazor, D. Heymann, E. Anders, ibid., v. 34, 781 (1970). ¹¹ А. П. Виноградов, Геохимия, 1 (1961). ¹² М. Х. Карапетьян, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», 1965. ¹³ O. L. Keller, I. L. Burnett et al., J. Phys. Chem., v. 74, 1127 (1970).