

ГЕОХИМИЯ

Е. С. БУРКСЕР, Н. П. КАПУСТИН и В. В. КОНДОГУРИ

ГЕЛИЙ, РАДИЙ И ТОРИЙ В БЕРИЛЛИЕВЫХ МИНЕРАЛАХ СССР

(Представлено академиком В. И. Вернадским 27 II 1937)

Наличие повышенного содержания гелия в бериллиевых минералах, особенно в бериллах, является давно известным фактом, не имеющим до сих пор удовлетворительного объяснения.

Последние исследования лорда Рэлея⁽¹⁾, который определил содержание гелия в 60 образцах бериллов различного геологического возраста, значительно расширили экспериментальный материал по этому вопросу. Из табл. 1 видно, что колебания в содержании гелия для образцов, относящихся к одной и той же геологической эпохе, весьма различны, но все-таки ясно вырисовывается зависимость содержания гелия от геологического возраста. Более древние минералы богаче гелием, но отсутствует такое однообразное значение для содержания гелия, какое наблюдается для урановых минералов одинакового возраста, при расчете содержания гелия на то же количество урана.

Таблица 1

Содержание гелия в мм³ на 1г берилла по Рэлею

Геол. эпоха	Архейская	Палеозой	Мезозой	Третичная
Минимальное	77.6	16.8	2.27	0.384
Максимальное	6.98	1.47	0.157	0.0758

Для определения содержания радия и тория навеска минерала в 20—25 г после тщательного измельчения сплавлялась с едким натром, взятым в трехкратном по весу минерала количестве. Полученный сплав выщелачивался водой, а нерастворенная часть обрабатывалась соляной кислотой. Нерастворившаяся часть снова сплавлялась с едким натром и дальнейшие операции повторялись, пока не получались два раствора—один щелочной, другой кислый. Их сливали в колбы Кюри, запаивали и через месяц проводили определения радия по эманации, пользуясь установкой с электрометром Шмидта. Аппарат был эталонирован помощью раствора эталона радия, полученного от Института метрологии и стандартизации в Ленинграде. Чувствительность установки 10⁻¹² г радия.

Торий определялся в тех же растворах после предварительного удаления нагреванием и продуванием воздуха эманации радия. Через нагретый до 70—90° раствор продувалась струя воздуха определенной скорости, которая после прохождения через осушитель с серной кислотой поступала в ионизационную камеру, осевой стержень которой был соединен с чувствительным электроскопом с микроскопическим отсчетом положения листочка по наблюдению за приклеенной к нему тонкой кварцевой нитью. Скорость продувания воздуха подбиралась такая, чтобы для того же количества тория получалась в ионизационной камере максимальная ионизация. В аналогичных условиях проводился опыт с эталонным раствором азотнокислого тория, изготовленным из соли, приобретенной 25—30 лет тому назад. Чувствительность установки 10^{-5} г тория.

Для определения содержания гелия мы остановились на методе прокаливании измельченного минерала. Минерал измельчался до крупинок в 0.03, 0.06 мм, так как дальнейшее измельчение вело бы к потере гелия. Мы пользовались для прокаливании железной трубкой с толщиной стенок в 2 мм. Она помещалась в платиновую печь сопротивления. Предварительно вся система тщательно прополаскивалась водородом, затем последний откачивался до давления в 1—2 мм ртутного столба. Прокаливание велось в разреженной атмосфере водорода, что способствовало по В. Г. Хлопину более полному извлечению гелия. Температура доводилась до 1200° . Прокаливание продолжалось $1\frac{1}{2}$ —2 часа. Полученные газы переводились помощью ртутного насоса в сосуд со ртутью. Посредством промывания щелочным раствором пирогаллола и пропускания над раскаленной окисью меди, натронной известью и фосфорным ангидридом полученные газы освобождались от паров воды, кислорода, водорода и углекислоты. Остаточный газ, состоящий из азота и благородных газов, после измерения его объема переводился в прибор для определения гелия системы В. Г. Хлопина—А. Н. Лукашука с незначительными изменениями в его конструкции, внесенными в нашем Институте. Поглощение азота производилось активированным углем при температуре жидкого воздуха в течение $1\frac{1}{2}$ —2 час. Непоглощенная часть—гелий+неон—проверялась на чистоту гелия спектрально. Линий неона не наблюдалось. При отсутствии других линий в спектре кроме гелиевых газ переводился в капиллярную измерительную бюретку, где устанавливался его объем при уменьшенных давлениях порядка 40—60 мм ртутного столба. Каждое деление последней занимало объем $0.8 \cdot 10^{-3}$ мм. Результаты измерений содержания радия, тория и гелия представлены в табл. 2. Исходя из допущения, что выделившийся азот был атмосферного происхождения, мы внесли поправку в количество измеренного гелия на содержание атмосферного гелия+неон, рассчитанного по присутствующему в газах азоту. Отсутствие в спектре гелия линий неона объясняется малой концентрацией последнего.

Измельчение берилла до размеров 0.03 мм давало большой выход гелия, поэтому за содержание гелия в минералах нами принято количество его, выделяющееся при измельчении до 0.03 мм.

По сравнению с массивными породами в бериллиевых минералах наблюдается пониженное содержание радия, содержание же тория в некоторых образцах—того же порядка.

Если же принять, что все исследованные минералы происходят из докембрийских пород и возраст их составляет максимально 2 млрд. лет, то нетрудно высчитать тот избыток гелия для исследованных минералов, который образовался в результате неизвестных процессов, не связанных с распадом атомов урана, радия и тория.

Таблица 2

№ образца	Наименование минерала и месторождение	Навеска в г для опре- деления гелия	Колич. выделенного азота вместе с благородными га- зами в мм ³	Колич. гелия при непосред- ствен. измерении в мм ³	Колич. гелия за вычетом гелия и неона воздуш- ного происхожд. в мм ³	Количество гелия, в мм ³ в 1 г мине- рала		Колич. радия в г в 1 г минерала 10 ⁻¹²	Колич. тория в г в 1 г минерала 10 ⁻⁵
						Величина зерна в 0.06 мм	Величина зерна в 0.03 мм		
1	Берилл прозрачный	1.9560	3.8	9.49	9.38	2.60	4.80	0.04	Не обнар.
2	Берилл желтый	2.3270	4.2	3.37	3.25	1.10	1.46	0.02	2.0
3	Берилл зеленый	1.2260	3.8	3.66	3.55	2.30	2.90	0.14	0.60
4	Берилл зеленый.	1.0752	2.1	1.66	1.51	1.20	1.50	0.10	0.20
5	Александрит	1.5003	2.6	3.22	3.15	1.50	2.10	0.18	2.20
6	Фенакит	4.0736	3.6	10.79	10.69	2.00	2.62	0.26	1.70
7	Берилл, образец № 1	2.6670	3.4	38.97	38.87	15.40	17.20	0.62	Не обнар.
8	Берилл образец № 2	4.4044	2.8	10.23	10.13	1.80	2.30	0.09	Не обнар.

Результаты такого расчета представлены в табл. 3.

Решительно во всех исследованных минералах имеет место накопление гелия неизвестного происхождения.

Вычисляя из химических формул перечисленных минералов содержание в них бериллия [берилл $3\text{BeOAl}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$, александрит $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$, фенакит Be_2SiO_4], мы найдем соответственно 4.1%, 7.1% и 16.4%.

Если образование гелия связано с атомами бериллия, то для одного и того же месторождения можно было бы ожидать тем большего накопления гелия, чем богаче минералы бериллием.

Для сравнения мы выберем три образца с почти одинаковым содержанием радиоэлементов, оценивая таковые суммарно по способности гелиообразования, а именно берилл № 2, александрит и фенакит. Эти образцы отличались своей чистотой. Отношение между содержанием гелия в мм³ и бериллия в граммах в 100 г минерала составляет для берилла № 2—12.92, александрита—13.8 и фенакита—10.77. Близость этих отношений для различных минералов говорит в пользу того, что источником гелия являются атомы бериллия. Последние могут либо сами обладать слабым α -излучением либо подвергаться распаду с выделением α -частиц под влиянием внешних факторов.

Первое исключается отсутствием ясной зависимости между возрастом бериллиевого минерала и количеством накопленного гелия по данным работы лорда Рэля, что несомненно должно было бы иметь место при постоянной, хотя бы и очень слабой радиоактивности бериллия.

Известен целый ряд попыток обнаружения α -излучения бериллия.

В 1933 г. Лангер и Райт⁽²⁾ обнаружили ионизацию под действием α -лучей бериллия, которую алюминиевая фольга толщиной в 1 μ уменьшала на 40%. Это сообщение побудило Эванса и Хендерсона поста-

Таблица 3

№ образца	Название минерала	Количество гелия, накопленного в 1 г минерала в результате распада элементов рядов урана и тория, в мм ³ за $2 \cdot 10^9$ лет	Количество гелия, накопленного в 1 г минерала в результате неизвестных процессов распада атомов, в мм ³
1	Берилл	0.29	4.51
2	»	0.93	0.53
3	»	0.37	2.53
4	»	0.16	1.34
5	Александрит	1.12	0.98
6	Фенакит	0.92	1.77
7	Берилл	0.43	16.77
8	»	0.064	2.24

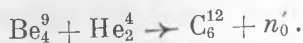
вить контрольные опыты, которые решили бы вопрос о радиоактивности бериллия (3). Для этой цели применены были ионизационная камера и усилительный контур, причем опыт дал отрицательный результат, т. е. авторы не обнаружили ни одной α -частицы. После этого проверку радиоактивности бериллия производили Ганс, Харкинс и другие авторы все с тем же отрицательным результатом. Для решения вопроса о наличии α -излучения у бериллия мы подвергнули исследованию химически чистый карбонат бериллия. Нами для такой проверки применены были три метода: метод счетчика Гейгера, метод сцинтилляций и фотографический метод.

Регистрирующая аппаратура в методе счетчика представляла собой самый счетчик Гейгера-Мюллера с усилительным контуром из четырех ламп (см. фигуру). По оси счетчика натянута была стальная оксидированная проволока толщиной 0.1 мм. Количество самопроизвольных разрядов при потенциале 1 050 В равнялось 3.8 в 1 мин. Исследования производились с препаратом бериллия. Результаты подсчета дали в среднем 4.1 разряда в 1 мин. А между тем, исходя из данных, приводимых Лангером и Райттом, нужно было иметь в среднем 2.9 разряда в 1 мин. сверх самопроизвольных.

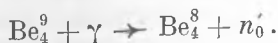
Одновременно с вышеуказанным методом применено было исследование наличия α -частиц фотографическим методом. Для этого на чувствительный слой пластинки в зафиксированных точках положены были крупинки U_3O_8 и углекислого бериллия. Экспозиция в различных опытах продолжалась от 15 до 30 дней. В результате обнаружены были на фотопластинке почернения от окиси урана и никаких следов от углекислого бериллия. Наконец применен был метод сцинтилляций при помощи экрана, покрытого сернистым цинком. И в этом случае опыт дал отрицательные результаты.

Если бериллий таким образом не является сам радиоактивным элементом, то возможен его распад с образованием α -частиц под влиянием γ -излучения.

Разложение атомов бериллия под действием α -излучения идет по уравнению:



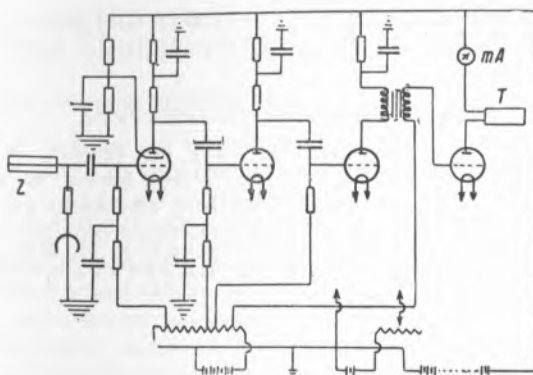
Как показали Szillard и Chalmers (4), под действием γ -лучей также имеет место выделение из атомов бериллия нейтронов по уравнению:



Если изотоп Be_4^8 не стоек, то может иметь место его разложение по уравнению:



К такому допущению и прибегает О. Нahn (5) для объяснения накопления гелия в бериллах; так же объясняет тот же факт и Н. J. Vorn (6), но



Усилительная схема для счетчика Гейгера-Мюллера. Z—счетчик, T—механический регистратор. Контур первой лампы экранирован.

прибавляет, что успех накопления гелия зависит от радиоактивности окружающих горных пород, действия проникающей радиации и геологического возраста.

Однако необходимо отметить, что попытки G. Bernardini и M. Mando (7) вызвать α -излучение бериллия непосредственным действием γ -лучей мезотория дали отрицательный результат. Авторы считают атомы Be_4^8 достаточно устойчивыми.

По U. Crane и С. С. Lauristen (8) масса Be_4^9 — 9.0125 почти равна сумме масс $2\text{He}_2^4 + n_0'$, поэтому для разложения атомов Be_4^9 необходимы γ -лучи с энергией $1.4 \cdot 10^{-6}$ eV, для разложения тех же атомов с образованием из Be_4^8 двух α -частиц необходима энергия по расчетам тех же авторов около $2.0 \cdot 10^{-6}$ eV.

В γ -излучении радия и тория имеются компоненты с энергией, превышающей $2.0 \cdot 10^{-6}$ eV.

Дальнейшие опыты действия γ -лучей с энергией $2.0 \cdot 10^{-6}$ eV на препараты бериллия и одновременное наблюдение за выделением α -частиц и образованием гелия должны разрешить вопрос о правильности высказанных О. Нahn'ом и Н. J. Vorn'ом предположений о происхождении гелия в бериллиевых минералах.

В ы в о д ы

1. Советские бериллиевые минералы содержат гелий в количестве, превышающем то, которое могло накопиться в результате распада атомов радиоактивных элементов, присутствующих в минералах.

2. Отношения избыточного гелия $\frac{\text{He мм}^3}{\text{Ве г}}$ для трех различных бериллиевых минералов одного месторождения, отличающихся почти одинаковым по способности к гелиообразованию содержанием радиоэлементов, но с разным содержанием бериллия, очень близки между собой.

3. Бериллий не обнаруживает α -излучения при испытании его счетчиком Гейгера-Мюллера, наблюдением сцинтилляцией и фотографическим методом.

4. Образование гелия в бериллиевых минералах должно происходить за счет разрушения атомов бериллия под влиянием γ -излучений как радиоактивных элементов, находящихся в минералах, так и действующих извне.

Украинский филиал Института
редких металлов.
Одесса.

Поступило
27 II 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Lord Rayleigh, Pr. Roy. Soc., 142, 370 (1933). ² R. M. Langer a. Raitt, Phys. Rev., (2) 43, 1055 (1933). ³ Robley D. Evans a. M. C. Henderson, Phys. Rev., (2) 44, 131 (1933). ⁴ Szillard a. Chalmers, Nature, 134 (1934). ⁵ O. Hahn, Naturwiss., 22, 744 (1934). ⁶ H. J. Born, Naturwiss., H. 5, 73 (1936). ⁷ G. Bernardini a. M. Mando, Phys. Rev., 48, 148 (1935). ⁸ H. R. Crane a. C. C. Lauristen, Phys. Rev., 47, 420 (1935).