

УДК 539.12.04:553.2

ЗДОБУТКИ В УКРАЇНІ В НОВОМУ НАПРЯМКУ НА МЕЖІ ЯДЕРНОЇ ФІЗИКИ ТА НАУК ПРО ЗЕМЛЮ

А.А. Вальтер¹, І.І. Залюбовський², В.Ю. Сторіжко¹, М.П. Дикий³, А.М. Довбня³

¹Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавловська, 58, м. Суми 40030, E-mail: avalter@iop.kiev.ua

²Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, м. Харків, 61077

³Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут», вул. Академічна 1, м. Харків, 61108

Поступила в редакцію 10 січня 2008 г.

Репрезентовано результати поєднання принципів і методів ядерної фізики і наук про Землю для прогнозування накопичення в результаті радіоактивного розкладу в певних мінеральних матрицях деяких звичайно рідкісних ізотопів в чистому стані. Наведені результати відкриття в рудах України ізотопно чистих ^{187}Os і ^{87}Sr . Відкрито широке розповсюдження в геологічно древніх уранових рудах України ($\sim 1,8 \cdot 10^9$ років) відхилень від радіоактивної рівноваги. Ступінь такого відхилення залежить від мінерального складу носіїв урану. Можливою причиною такої залежності є вплив на рухомість атомів віддачі під дією термічного та хімічного впливу атомних структур мінералів та дефектів реальних кристалів. Розвинуто мінералогічний підхід до оцінки рудо проявів і родовищ рідкісних металів в аспекті потреб ядерної енергетики.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: радіоактивний розпад, чисті ізотопи, радіоактивна нерівноважність, уранові руди, ядерна спектроскопія, ядерна енергетика.

Науковий напрямок на стику ядерної фізики і наук про Землю, про який йдеться, вивчає властивості, склад і практичне значення природних сполук (мінералів), що обумовлені будовою атомних ядер. Слідом за ядерною геологією, ядерною геофізигою і ядерною геохімією він має сприяти поглибленню фундаментальних знань про Землю і отриманню практичних відомостей, зокрема з огляду на потреби ядерної енергетики.

З цього напрямку в Україні останнім часом досягнуто вагомих результатів, до яких слід віднести:

- 1) виведення і вивчення випадків існування у певних мінеральних матрицях звичайно рідкісних ізотопів у природно чистому стані, дослідження перспектив практичного використання цього ефекту;
- 2) встановлення радіоактивної нерівноваги геологічно древніх уранових руд України і залежності ступеню нерівноваги від будови мінералів урану;
- 3) вивчення особливостей мінералів руд рідкісних металів в аспекті потреб ядерної енергетики і прогнозування на цій основі нових, найбільш перспективних об'єктів дослідження і видобутку сировини.

Метою роботи є прогнозування і виявлення накопичення рідкісних радіогенних ізотопів в певних мінеральних матрицях для промислового видобутку в Україні в інтересах ядерної енергетики.

ЕФЕКТ ІСНУВАННЯ ДЕЯКИХ РІДКІСНИХ ІЗОТОПІВ У ПРИРОДНО ЧИСТОМУ СТАНІ

Якщо показати склад атомних ядер (нуклідів) оточуючого нас світу у координатах кількість протонів – кількість нейtronів, то вони утворять вузьку, близьку до прямолінійної, смугу, так звану «долину стабільності», що оточена «океаном» нестабільних атомних ядер (рис.1).

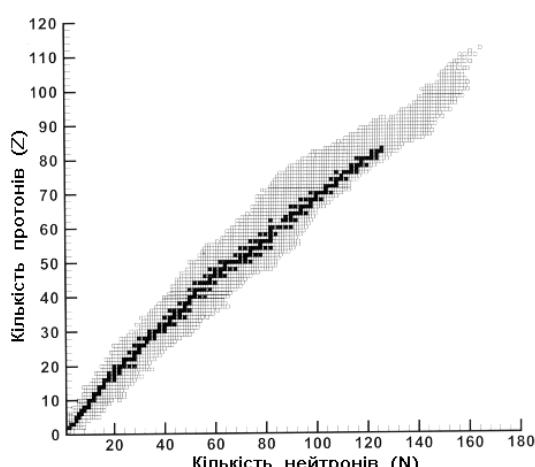


Рис. 1. „Долина стабільності“ в координатах N – Z.
 Темні –стабільні нукліди, сірі – радіоактивні

Властивості хімічних елементів визначаються особливостями будови електронних оболонок атомів, що визначається числом протонів (Z); властивості ізотопів – будовою ядер ($Z+N$). Число ізотопів у стабільних атомів складає від 1 до 10. Загальну кількість стабільних та довго існуючих атомних ядер (ізотопів) оточуючого нас світу визначають в 288 [1].

Кількість нестабільних ядер оцінюється в 6000, з них відомих – біля 3100. Нестабільні атомні ядра поділяються за часом життя (t) на радіоактивні ($>10^{-12}$ с) і квазістационарні ($10^{-12} < t < 10^{-22}$ с) [2]. 10^{-22} с – це характерний ядерний час, що дорівнює періоду обертання нуклона в ядрі: 10^{-13} см (розмір ядра): 10^{-9} см/с (швидкість нуклона в ядрі).

Максимальний час існування радіоактивних атомних ядер змінюється у широких межах. З уdosконаленням техніки вимірювання вдається фіксувати все слабкішу і слабкішу радіоактивність, що відповідає періоду напіврозкладу ядер аж до приблизно 10^{-20} років [1].

Ізотопний склад звичайно мало впливає на хімічні властивості речовини. Винятком є тільки ізотопи найлегшого елементу - водню, для якого відомі виразні ізотопні ефекти у вигляді залежності розміру елементарної комірки деяких сполук від ступеню заміщення H→D і більш рідкісні явища ізотопічної морфотропії, тобто зміни симетрії хімічної сполуки при частковому упорядкуванні цих ізотопів в структурах змішаних кристалів [3,4].

Якщо ще у XIX столітті стало зрозумілим практичне значення всіх хімічних елементів, навіть малих та рідкісних, то в XX столітті відкрилася надзвичайна роль для розвитку цивілізації окремих ізотопів, ізотопного збагачення і отримання чистих та надчистих ізотопів. Зараз ізотопну сировину потребує ядерна промисловість, стабільні ізотопи використовують для виробництва широкого спектру «міченіх» атомів, зокрема великої групи діагностичних та лікувальних медичних радіоактивних ізотопів [5]. Ізотопні спектральні «зсуви» в різних властивостях речовин можна використовувати для захисту грошей, документів, різноманітної інформації, створення і керування лазерними системами нових поколінь і т.п. Чисті ізотопи – важливий матеріал для ядерно-фізичних і деяких інших наукових досліджень. З огляду на це можна прогнозувати, що у ХХІ столітті практичне застосування знайде більшість, якщо не всі, ізотопи, включаючи рідкісні.

Виробництво чистих ізотопів – дорогий процес, до того ж регламентований міжнародними угодами, оскільки обладнання для їх отримання може бути використане для виробництва ядерної вибухівки. З цих причин вартість чистого ізотопу як правило в тисячі разів (а для рідкісних – в десятки і сотні тисяч разів) перевищує вартість елементу того ж ступеня очищення [6]. Отже можна припустити, що використання ефекту аномального природного ізотопного збагачення звичайно рідкісних ізотопів аж до утворення чистих і надчистих ізотопів може стати вельми актуальним.

Формування сучасного ізотопного складу елементів Землі, інших планет Сонячної системи закінчилося біля 4,7 мільярдів років тому [7]. С тих пір ізотопний склад елементів є досить сталою величиною, яка лише повільно змінюється завдяки радіоактивному розпаду переважно важких нуклідів 3-х радіоактивних сімейств та відносно не чисельних легших ядер. Незначна зміна ізотопного складу, зокрема легких елементів, може відбуватися внаслідок взаємодії космічного випромінювання з атмосферою Землі та з техногенних причин.

Ізотопні сліди більш ранніх етапів розвитку Всесвіту – досить слабкі, вони збереглися переважно лише, в так званих, хондритах – недиференційованих метеоритах, і є предметом фундаментальних досліджень, спрямованих на відновлення картини виникнення і розвитку Всесвіту.

Співвідношення радіоактивних та похідних з них радіогенних ізотопів, може бути законсервоване в твердих мінералах та стеклах і ефективно використовується для датування тих чи інших геологічних утворень.

Для отримання характеристик протікання різних геологічних процесів використовують відмінності ізотопного складу переважно легких елементів (углецю, кисню, сірки) в різних природних речовинах [8]. На ізотопні зсуви при фізико-хімічних процесах впливає, головним чином, різниця в масах їх атомів або різниця в відношенні заряд/маса іонів. Саме цим обумовлені кінетичні, термодинамічні, дифузійні та інші ізотопні ефекти. Відмінності в ізотопному складі, що виникають при природних хімічних реакціях, навіть для легких атомів є досить “слабкими”. Наприклад, відносний вміст стабільних ізотопів вуглецю коливається в мінералах приблизно в таких межах: ^{12}C – від 1,09 до 1,13%, і відповідно ^{13}C – від 98,91 до 98,87%. Однак, застосування точних методів і еталонів, а також великомасштабних шкал дозволяє використовувати ці коливання для з'ясування процесів походження алмазів і інших мінералів. Саме, мабуть, звичайно дуже малий розбіг коливань ізотопного складу природних об'єктів, і поставив поза увагою сучасних дослідників випадки існування в природі деяких рідкісних ізотопів в дуже збагаченому, чистому і навіть надчистому стані.

Е.М. Галімовим був відкритий ядерно-спіновий ізотопний ефект [9]. Ефект виникає через наявність у деяких ізотопів того самого елементу різниці в значенні ядерного спіну. Наприклад, стабільні ізотопи вуглецю мають відповідно ^{13}C спін $\frac{1}{2}$ і ^{12}C спін 0. Вірогідність деяких хімічних реакцій залежить, зокрема, від, так званої, зверх тонкої взаємодії – взаємодії ядерного спіну і спіну електронів оболонки, яка у ізотопів з різними ядерними спінами відрізняється. Ядра, що мають нульовий і напівцілий спін різно взаємодіють із зовнішнім магнітним полем. Експериментально ефект зафіксований і проявляється, головним чином, при біологічних процесах.

М.І. Корсунський пропонував розділення ізотопів урану за магнітними властивостями, але цей процес виявився не досить ефективним навіть в умовах експерименту [10].

Явище аномального природного збагачення на деякі рідкісні ізотопи, що розглядається нами, обумовлено тим, що при радіоактивному розкладі похідні радіонукліди утворюють атоми, які можуть суттєво відрізнятися за хімічними властивостями від вихідних атомів, що зазнають розпаду. Якщо розкладу зазнають атомні ядра в певних атомних, переважно кристалічних структурах, то знов утворені атоми можуть «консервуватись» в цих структурах. При цьому атоми, що знову утворюються, можуть належати як до елементу який присутній у кристалі у вигляді розповсюдженого чи домішкового, а можуть належати до елементу, присутність якого у даній речовині є за межами найчутливіших аналітичних визначень. В останньому випадку, який і є предметом цієї роботи, новий елемент, що виникає через радіоактивний розпад, накопичується у вихідному кристалі у вигляді ізотопно чистого.

Первинна умова можливості існування випадків накопичення в чистому вигляді рідкісних радіогенних стабільних ізотопів (C_{pr}) в мінеральній матриці визначається концентрацією вихідного радіоактивного нукліду (C_{pa}) і співвідношенням періоду його напіврозкладу ($T_{1/2}$) і віком мінералу – хазяїна (t) через вираз (1):

$$C_{pr} = C_{pa} \times \left[\exp\left(\ln 2 \times t / T_{1/2}\right) - 1 \right]. \quad (1)$$

Для визначення ділянки пошуків випадків існування рідкісних ізотопів у природно чистому стані визначили мінімальний період напіврозкладу радіоактивного атому, що є необхідним для накопичення радіогенного ізотопу в мінералі.

Мінімальний вік Земної речовини складає приблизно 4,7 мільярдів років, вік Землі і інших планет – біля 4,5 мільярдів років [7].

Перші півмільярда років існування Землі нещодавно отримали називу гадеської ери від древньогрецького „гадес”, що визначало в античній міфології місце перебування людських душ після смерті, тобто щось на зразок пекла. Ця назва відбиває сучасні уявлення про умови того часу на Землі – надпотужне метеоритне «бомбардування», коли катастрофи планетарного масштабу виникали одна за одною й вся речовина Землі на глибину до десятків кілометрів від її поверхні була неодноразово переміщена, перемішана і переплавлена. Початок більш спокійної епохи існування Землі, коли тверді фази, хоча б частково, почали зберігатися геологічно тривалий час, відбувається через вік найдавніших порід Землі, який складає за сучасними даними 3,7 - 4,0 мільярди років. Найдавніші руди, тобто природні утворення, що збагачені на певні компоненти, і тому є сприятливими для їх вилучення, мають вік $(3,0 \div 3,4) \cdot 10^9$ років.

Таким чином, вік нуклідів, в тому числі і радіоактивних є більшим за вік найдавніших мінералів на час не менший 0,7 мільярда років для гірських порід і 1,3 мільярди років – дляrud. Для оцінок можна прийняти, що найдавніші мінеральні кристалічні матриці не менш, ніж на 10^9 років молодіші за атоми, що складають їх.

Мінімальна концентрація радіоактивного нукліду (C), що є достатньою для його аналітичного визначення і вилучення через час t після утворення мінералу при періоді напіврозкладу нукліду $T_{1/2}$ визначається через рівняння:

$$C = 1/2 \times \left(t / T_{1/2} \right). \quad (2)$$

З цього витікає, що навіть при 100 відсотковій вихідній концентрації через мільярд років на рівні, що перевищує 1 ppm збережуться лише радіоактивні ядра з періодом напіврозкладу вищим за 50 мільйонів років.

Оскільки вихідна концентрація радіоактивних атомів в мінералі завжди значно менша за одиницю (найвірогідніше не менш, ніж на десятковий порядок) цю цифру для $T_{1/2}$ можна прийняти за нижню вікову межу при визначенні можливих випадків накопичення рідкісних радіогенних ізотопів в мінеральних матрицях.

Для визначення можливого віку мінеральних матриць – скованок радіогенних ізотопів (t – у рівняннях 1 і 2) логічно скористуватись даними про Український щит (рис. 2) – один з геологічно найстаріших регіонів світу, до того ж практично сприйнятливий для перевірки можливих ізотопних аномалій в мінералах. Щит має площину приблизно 200 тисяч km^2 , тобто 1/3 території України (рис. 2). В його межах гірські породи, переважно старіші за 1,8 мільярди років, відслонюються на поверхні, чи залягають на глибині, що звичнно не перевищує 100 м.

Давні гірські породи містять різноманітні руди, що складаються мінералами збагаченими на певні, часто рідкісні елементи, і мають вік переважно більший за $1,8 \cdot 10^9$ років. Для цілей прогнозу характерний час існування найдавніших мінералів був прийнятий як $3 \cdot 10^9$ років.

За таких граничних умов було проаналізовано [11] сучасні дані [1] про розповсюдженість нуклідів. Аналіз сучасної бази даних по мінералах дозволив прогнозувати найбільш сприйнятливі мінеральні матриці для концентрації радіогенних ізотопів.

Всього з урахуванням існування більш, ніж одного шляху розпаду ядер, встановлено 31 можливий випадок збереження в мінералах 30 радіогенних стабільних ізотопів в концентраціях, які можуть бути визначені за допомогою сучасних аналітичних методів. З них для 11 нуклідів при помітному, чи навіть значному, ізотопному збагаченні утворення чистих ізотопів неможливо через присутність елементу, до якого вони відносяться, у мінеральній матриці. Це стосується радіоактивних і похідних від них радіогенних нуклідів, що відносяться до



Рис. 2. Контур Українського щита заштрихований

групи лантаноїдів, які не утворюють в природі елементно чистих сполук: їх мінерали у різній відносній кількості містять всі елементи цієї групи. Те саме стосується мінералів урану, в яких завжди є два вихідних радіоактивних нукліди: ^{238}U і ^{235}U і тому радіогенні свинці (відповідно ^{206}Pb і ^{207}Pb) в них завжди присутні у суміші.

Таблиця 1. Прогнозна оцінка збагачення мінералів на радіогенні ізотопи (для віку руд 3 мільярди років (за [11]))

| Вихідний ізотоп | Природна розповсюдженість, атом.% | Тип розпаду* | Період напіврозкладу, років | Ізотоп, що утворюється | Прогнозний вміст в мінералі, мас.% | Вірогідна мінеральна матриця |
|----------------------------------|------------------------------------|--------------------|--|------------------------|---------------------------------------|--|
| ⁴⁰ K | 0,0117 | B, (89,28%) | 1,27·10⁹ | ⁴⁰ Ca | 0,0n | Галогениди, силікати калію |
| ⁴⁰ K | 0,0117 | EC, 10,72%) | 1,27·10⁹ | ⁴⁰ Ar | 0,0n | Те саме |
| ⁴⁸ Ca | 0,187 | 2B | $5 \cdot 10^{19}$ | ⁴⁸ Ti | $2 \cdot 10^{-11}$ | Кальцит, інші карбонати |
| ⁵⁰ V | 0,25 | B, (17%) | $1,4 \cdot 10^{17}$ | ⁵⁰ Cr | $5 \cdot 10^{-11}$ | Оксиди ванадію, акміт |
| ⁵⁰ V | 0,25 | EC, (83%) | $1,4 \cdot 10^{17}$ | ⁵⁰ Ti | $2,4 \cdot 10^{-10}$ | Те саме |
| ⁵⁰ Cr | 0,25 | 2EC | $1,8 \cdot 10^{17}$ | ⁵⁰ Ti | $3,5 \cdot 10^{-8}$ | Хроміт |
| ⁸⁷ Rb | 27,835 | B | $4,88 \cdot 10^{10}$ | ⁸⁷ Sr | 0,0n | <i>Слюди, полуцит</i> |
| ⁹⁶ Zr | 2,8 | 2B | $3,9 \cdot 10^{19}$ | ⁹⁶ Mo | $1,5 \cdot 10^{-10}$ | Циркон |
| ¹⁰⁰ Mo | 9,63 | 2B | $2 \cdot 10^{19}$ | ¹⁰⁰ Ru | 10^{-9} | Молібденіт |
| ¹¹³ Cd | 12,22 | B | $9,3 \cdot 10^{15}$ | ¹¹³ In | $n \cdot 10^{-8}$ | Сфалерит |
| ¹¹⁵ In | 95,71 | B | $4,41 \cdot 10^{14}$ | ¹¹⁵ Sn | $4,5 \cdot 10^{-6}$ | Рідкісні мінерали індію, касiterит |
| ¹²³ Te | 0,908 | EC | $> 10^{13}$ | ¹²³ Sb | $< 8 \cdot 10^{-5}$ | Телуриди |
| ¹³⁸ La | 0,0902 | EC, (66,4%) | $1,05 \cdot 10^{11}$ | ¹³⁸ Ba | $7,5 \cdot 10^{-4}$ | <i>Монацит, бритоліт</i> |
| ¹⁴⁸ ¹³⁸ La | 0,0902 | B, (33,6%) | $1,05 \cdot 10^{11}$ | ¹⁴⁸ Ce | $5 \cdot 10^{-4}$ | Те саме |
| ¹⁴² Ce | 11,08 | 2B | $> 5 \cdot 10^{16}$ | ¹⁴² Nd | 10^{-9} | Те саме |
| ¹⁴⁴ Nd | 23,8 | A | $2,29 \cdot 10^{15}$ | ¹⁴⁰ Ce | 10^{-6} | Те саме |
| ¹⁴⁷ Sm | 15 | A | $1,06 \cdot 10^{11}$ | ¹⁴³ Nd | 10^{-3} | Те саме |
| ¹⁴⁸ Sm | 11,3 | A | $7 \cdot 10^{15}$ | ¹⁴⁴ Nd | 10^{-6} | Те саме |
| ¹⁴⁹ Sm | 13,8 | A | $> 2 \cdot 10^{15}$ | ¹⁴⁵ Nd | 10^{-6} | Те саме |
| ¹⁵² Gd | 0,2 | A | $1,08 \cdot 10^{14}$ | ¹⁴⁸ Sm | 10^{-7} | Те саме |
| ¹⁷⁴ Hf | 0,162 | A | $2 \cdot 10^{15}$ | ¹⁷⁰ Yb | 10^{-7} | Циркон |
| ¹⁷⁶ Lu | 2,59 | B | $3,7 \cdot 10^{10}$ | ¹⁷⁶ Hf | 10^{-3} | <i>Монацит, бритоліт, ксенотим</i> |
| ¹⁸⁰ Ta | 0,012 | EC | $> 1,2 \cdot 10^{15}$ | ¹⁸⁰ Hf | 10^{-8} | Танталіт, Колумбіт, мінерали групи пірохлору |
| ¹⁸⁴ W | 30,642 | A | $> 3 \cdot 10^{17}$ | ¹⁸⁰ Hf | 10^{-7} | Вольфраміт |
| ¹⁸⁶ Os | 1,58 | A | $2 \cdot 10^{15}$ | ¹⁸² W | 10^{-7} | Осмірід |
| ¹⁸⁷ Re | 62,6 | B | $4,12 \cdot 10^{10}$ | ¹⁸⁷ Os | 10^{-4} | <i>Молібденіт</i> |
| ¹⁸⁷ Re | 62,6, ($< 1 \cdot 10^{-4}\%$) | A | $3 \cdot 10^{10}$ | ¹⁸³ Ta | 10^{-9} | Те саме |
| ¹⁹⁰ Pt | 0,01 | A | $6,5 \cdot 10^{11}$ | ¹⁸⁶ Os | 10^{-4} | Платина |
| ²³² Th | ~ 100 | ланцюжок розпаду | $1,40 \cdot 10^{10}$ | ²⁰⁸ Pb | 0,01 | Торит, торіаніт, монацит |
| ²³⁵ U | 0,72 | Те саме | $7,04 \cdot 10^8$ | ²⁰⁷ Pb | $1,7 \cdot 10^{-3}$ | Уранініт, інші мінерали урану |
| ²³⁸ U | 99,275 | Те саме | $4,47 \cdot 10^9$ | ²⁰⁶ Pb | 0,037 | Те саме |

Примітки:

Типи розпаду: А - α -розпад, В - β -розпад, 2B - подвійний β -розпад, EC – захоплення електрону.

- Жирний шрифт – випадки, що можуть бути перевірені сучасними аналітичними методами. В тому числі – жирний курсив – випадки, що встановлені, чи заплановані для перевірки в рудах родовищ Українського щита.
- Звичайний шрифт – випадки ізотопного збагачення з можливим утворенням чистих ізотопів у концентраціях, що є за межами чутливості сучасних звичайних методик.
- Закреслений шрифт – випадки ізотопного збагачення, але з унеможливленням утворення чистих ізотопів.

8 ізотопів можуть міститися в мінеральних матрицях в чистому стані в концентраціях понад ppm. За сучасний рівень розвитку збагачувальних технологій є можливість їх вилучення з руд у вигляді моноізотопних продуктів. Це – ⁴⁰Ca, ⁴⁰Ar (галогениди, силікати калію), ⁸⁷Sr (рубідій - вмісні слюди), ¹³⁸Ba, ¹⁷⁶Hf (монацит, бритоліт, ксенотим), ¹⁸⁷Os (молібденіт), ¹⁸⁶Os (самородна платина), ²⁰⁸Pb (торит, торіаніт).

7 ізотопів здогадно можуть бути присутніми в мінеральних матрицях в чистому вигляді в межах концентрацій ppm – ppb. Це - ^{50}Ti (хроміт), ^{113}In (сфалерит) ^{115}Sn (рідкісні мінерали індію), ^{123}Sb (телуриди), ^{170}Yb (циркон), ^{180}Hf (вольфраміт), ^{182}W (осмірид).

Ще у 5 випадках чисті ізотопи можуть бути зустрінутими в мінералах в межах концентрацій $10^{-9} – 10^{-11}$. Це – ^{48}Ti (кальцит, інші карбонати), ^{50}Cr , ^{96}Mo (циркон), ^{100}Ru , ^{183}Ta (молібденіт).

Два з 8 найбільш перспективних випадків утворення в мінеральних матрицях звичайно рідкісних ізотопів у природно чистому стані було передбачено і встановлено в рудних асоціаціях родовищ Українського щита.

Це – (1) ^{187}Os і (2) ^{87}Sr . Для цих випадків було здійснено геолого-мінералогічне прогнозування, розроблено аналітичне супроводження і досліджено кристалохімічний механізм збереження чистого ізотопу у мінеральних матрицях.

Існування ^{187}Os у природно чистому стані є яскравим прикладом явища, що розглядається. В природній суміші ізотопів осмію вміст ^{187}Os визначається в 1.64% [2], або в 1,96% [1]. Цей ізотоп дуже повільно утворюється внаслідок β -розпаду ^{187}Re ($T_{1/2} = 4,12 \cdot 10^{10}$ років), але в мінералах, що мають геологічно значний вік або характеризуються високим вмістом ренію, ^{187}Os може накопичуватись у відносно значних кількостях.

Об'єктивно існування природно чистого радіогенного осмію-187 не є новим фактом. Слабка β -активність ренію визначена майже 60 років тому [12], а ізотопне збагачення ^{187}Os Re-вмісних молібденітів - біля -50 років тому [13]. На чистий осмій-187 в ренієвих рудах Джезказганського родовища неодноразово вказували казахстанські вчені [14]. На жаль, ці публікації не привернули належної уваги дослідників, зокрема, в Україні, і роботи із встановлення тут руд, збагачених на ^{187}Os були виконані незалежно через виникнення інтересу до цього ізотопу.

На час початку нашої роботи (1994 рік) прямих даних з ренієносності молібденітів Українського щита бракувало. За допомогою геологів Д.С. Гурського (Державна геологічна служба України), Н.І. Попова (КП „Кіровгеологія”), О.М. Коваль (КП „Південьукргеологія” зібрали колекцію молібденітів України. Особливо цінною була допомога Є.Я. Марченко та З.Д. Сапронової (Кримське Відділення Українського науково-дослідного геологорозвідувального інституту), які передали нам не тільки зразки молібденітів Українського щита, а і неопубліковані результати їх аналізів на реній, що були виконані переважно в лабораторіях московських інститутів. В результаті того ж року вдалося виявити перспективний на ^{187}Os рудопрояв молібденіту найбільшого віку і одночасно найбільш збагаченого на реній.

Задача аналітичного супроводження полягала в аналізі представницьких проб на молібден, реній та осмій-187. Визначення останнього не є тривіальним, бо за хімічними (атомно-оболонковими) властивостями ^{187}Os дуже близький до більше розповсюджених ізотопів цього елементу, а за масою ядра відрізняється від вихідного ^{187}Re лише на $6,2 \cdot 10^{-4}$ атомної одиниці. Отже, ^{187}Os звичайно визначають, відокремлюючи його від ^{187}Re , наприклад, методами термічної іонізації (осмій летить при нижчих температурах, ніж реній) та заключної мас-спектрометрії. Цей метод термо-іонізаційної мас-спектрометрії надто дорогий для масового випробовування і не був адаптований у лабораторіях України.

Найбільш придатними для наших цілей виявилися методи γ -активаційного аналізу [15,16]. Зазначені методи базуються на збудженні високоенергетичними гамма-квантами ядерних реакцій та визначенні концентрації певних нуклідів за вимірюванням випромінювання збуджених вторинних радіонуклідів. Для здійснення ядерних реакцій використовувались потужні лінійні прискорювачі електронів ННЦ „Харківський фізико-технічний Інститут”.

Методи є універсальними, щодо хімічної форми знаходження елементів, що визначаються, вибраними відносно компонентів та недеструктивними. Висока проникливість гамма-променів дозволяє аналізувати проби великої ваги, що є важливим при нерівномірному розповсюдженні компонента, який визначався, та запобігає втраті молібденіту при тонкому подрібненні.

Для визначення всіх компонентів були підібрані і здійснені відповідні ядерні реакції типу (γ,n) або $(\gamma,2n)$.

Вадою гамма-активаційних методів є їх відносна невисока чутливість і точність. Концентрація молібдену визначалася залежно від складу руди, з чутливістю і точністю в межах $5 \cdot 10^{-4} – 3 \cdot 10^{-3}\%$. Поріг визначення ренію в молібденіті був на рівні 1 г/т при точності 0,5 г/т. Чутливість визначення ^{187}Os в молібденіті становила близько 0,5 г/т, при точності вимірювання більш високих концентрацій - 0,1 г/т. За еталони правилаи металічні реній та осмій з природним співвідношенням ізотопів.

Визначення ізотопної чистоти ^{187}Os в молібденіті (δ) провадили через концентрацію одного з нерадіогенічних ізотопів осмію за загальним виразом

$$\delta = n_{^{187}\text{Os}} - n_{^{187}\text{Os}} / (N_{^{187}\text{Os}} - N_{^{187}\text{Os}} \times N_{^{187}\text{Os}}), \quad (3)$$

де n – ізотопні концентрації, що визначаються, N – теоретичні відносні ізотопні концентрації, позначки – ^{187}Os відносяться відповідно до осмію-187 і розповсюдженого нерадіогенного ізотопу осмію.

Гамма-активаційним методом чистоту осмію-187 оцінили за ^{192}Os (40,8% природної ізотопної суміші осмію), який визначали за (γ,n) реакцією з чутливістю і точністю на рівні 0,5-1 г/т. Цим методом даний

стабільний ізотоп знайдений не був. При концентрації ^{187}Os , що спостерігалася, чистоту ізотопу в різних пробах визначили як кращу за (90÷95)%.

Оригінальний метод прямого мас-спектрометричного визначення осмію-187 в молібденітах був запропонований відомим спектрометристом, нині покійним, М.М. Набоко (Харківський державний політехнічний університет). Він виходив із існуючого на даний час співвідношення ізотопів ренію $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}=0,6$. Якщо в пробі, що аналізується, співвідношення цих мас є меншим, надлишок 187-маси слід віднести до осмію-187, тобто

$$C_{187\text{Os}} = \Delta^{187} C = 0,6 - ^{185} \text{Re} / ^{187} \text{Re}. \quad (4)$$

Ретельні вимірювання призвели автора методу до незалежного визначення ^{187}Os в наших зразках. До того ж здійснений ним довгостроковий експеримент (1996 рік) дозволив упевнитися у відсутності в одному із зразків, що аналізувалися, ізотопу осмію ^{192}Os у концентрації більшій за 0,1 г/т. В цьому зразку вміст ^{187}Os в молібденіті склав $7,8 \pm 0,5$ г/т (середнє значення за близькими результатами визначень незалежними методами). Отже, ізотопну чистоту для цього зразка оцінили як більшу за

$$\delta = (1 - 0,1 / 0,41 / 7,8) \times 100 \cong 97\%. \quad (5)$$

Загальна концентрація осмію була перевірена того ж року прецизійними хроматографічними методами О.Г. Хомутовою (Інститут тонкої хімічної технології, м. Москва). Її визначення близько співпадали з результатами гама-активаційного аналізу на ^{187}Os .

Значно більшою є чутливість нейтронно-активаційного аналізу. За нашим проханням Г.М. Колесовим (Інститут геохімії і аналітичної хімії ім. В.І. Вернадського РАН, Москва) з використанням мікрохімічного методу концентрування, був визначений нерадіогенний осмій ^{190}Os , вміст якого вимірювали за інтенсивністю випромінюванням радіоактивного ^{191}Os , що отримується за реакцією $^{190}\text{Os}(\text{n},\gamma)^{191}\text{Os}$. В такий спосіб ^{190}Os в молібденітах був визначений з чутливістю $10^{-9}\%$ при відносній похибці 12%. За виразом (5) розрахували чистоту ^{187}Os в молібденіті з української руди, яка виявилась рекордною: 99,995%.

Провели дослідження причин утворення і утримання в структурі молібденіту радіогенного осмію такої високої чистоти [17]. Входження ренію в структуру молібденіту має, перш за все, геохімічні причини. Близькість розмірів і будови їх високозарядних іонів, обумовлює одночасне випадіння з гідротермальних розчинів цих елементів і призводить до фіксації домішкових кількостей ренію в молібденіті.

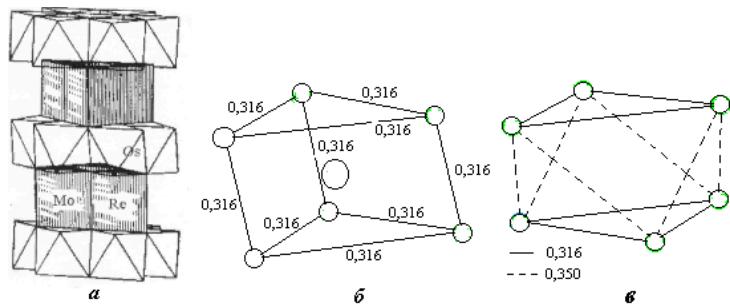


Рис. 3. Структура молібденіту: а – загальний вигляд; б – MoS_6 – поліедр; в – „пустий” поліедр. Цифри – міжатомні відстані в нм.

рівні між собою (рис. 3б). Всі відстані між атомом молібдену і атомами сірки найближчого оточення дорівнюють 0,2413 нм.

В структурі ReS_2 (рис. 4) атоми ренію мають найближче оточення у вигляді дуже спотвореного октаедра з атомів сірки. Міжатомні відстані для сусідніх атомів сірки переважно мають значення, що є характерними для іонної сірки: 0,340-0,350 нм. В кожному октаедрі тільки три S – S ребра з 12 мають довжину, що не перевищує довжину S – S ребер тригональної MoS_6 призми структури молібденіту. В октаедрах реніїту відстані метал – сірка варіюють від 0,231 до 0,238 нм.

Ці дані доводять, що ізоморфізм молібдену і ренію в молібденіті не може бути досконалим. Входження атома ренію в позицію молібдену повинно створювати певний дефект. Концентрація таких дефектів не може бути надмірно високою, що і обмежує масштаби заміщення. Це знаходить підтвердження в даних електронно-мікрозондових досліджень: при концентрації ренію вище за приблизно 0,5% спостерігається видлення в молібденіті найтонших прошарків збагаченої на реній нової фази, що свідчить про граничну об’ємну концентрацію ренієвих дефектів в молібденіті приблизно 10^{20} см^{-3} .

Нерадіогенний („первинний”) осмій через дуже низьку розповсюдженість і відсутність кристалохімічно сприйнятливих позицій для фіксації в кристалічній гратці потрапляє в молібденіт у дуже низькій кількості (на рівні не вище $10^{-10}\%$ – за результатами аналізу наших зразків). В роботі Лука і Аллегра [18] вперше було

Зазвичай безальтернативно вважають, що ізоморфізм $\text{Re} \rightarrow \text{Mo}$ в молібденіті є досконалим. Проте порівняльний кристалохімічний аналіз структур дисульфідів молібдену і ренію довів, що входження атому ренію в структуру молібденіту (рис. 3) повинно створювати певний дефект, оскільки координаційні поліедри навколо атомів Mo в молібденіті і атомів Re в ReS_2 (реніїті) суттєво розрізняються. Атоми молібдену координуються шістьма атомами сірки, що розміщаються у вершинах правильної тригональної призми, всі ребра якої 0,316 нм

встановлено, що при різних вторинних змінах природного молібденіту втрачається до 60% ренію при збереженні ^{187}Os .

Факт надмірної концентрації радіогенного осмію, порівняно з ренієм в структурі спостерігався приблизно у 15% з кількох десятків досліджених нами зразків молібденітів рудопроявів Українського щита і отримав кристалохімічне пояснення [17]. Аналіз геометрії найближчого оточення катіонів в структурі молібденіту і дисульфіду осмію довів близькість будови OsS_6 – октаедру і „пустого октаедру” структури молібденіту (рис. 5).

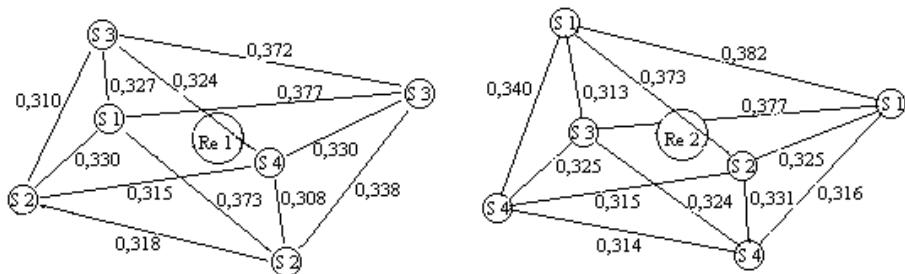


Рис. 4. ReS_6 октаедри структури дисульфіду ренію

Таким чином, на цьому прикладі доведено, що накопичення чистого радіогенного ізотопу вимагає, щоб кристалічна структура і геохімічна історія утворення мінералів були сприятливими для акумуляції радіоактивного хімічного елементу і несприятливими для первинного входження в кристал елементу, до якого відноситься радіогенний ізотоп. В водночас, особливості атомної структури кристалу-хазяїну повинні забезпечувати збереження радіогенного ізотопу.

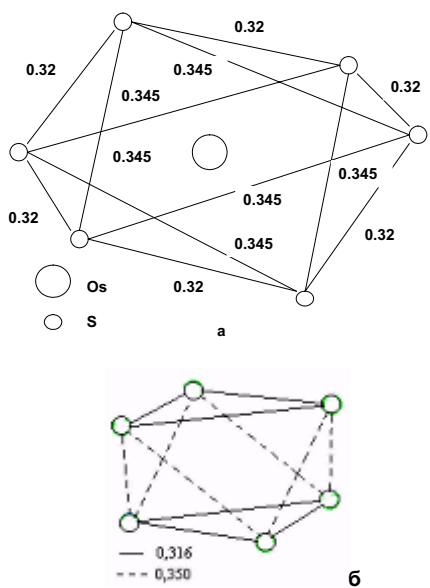


Рис. 5. Катіон-сірчані поліедри: а) OsS_6 – октаедр дисульфіду осмію; б – близький до нього „пустий” октаедр молібденіту

Тришарові пакети в структурі слюд об’єднуються через великі одновалентні катіони K^+ (рис. 6). Якщо мінералоутворююче середовище містить рідкісні луги, атоми яких також утворюють великі катіони ($\text{Rb}^{+1}, \text{Cs}^{+1}$), вони можуть ізоморфно заміщувати калій. Проте в структурі слюди бракує позиції для розміщення крупного двовалентного іону стронцію, вихідний вміст якого в слюдах звичайно дуже низький. ^{87}Sr , що утворюється через β -розклад ^{87}Rb , здогадно утримується в структурі через виникнення дефекту з локальною компенсацією заряду заміщенням на $(\text{OH})^- \rightarrow \text{O}^2-$.

Як найбільш перспективні для накопичення чистого ^{87}Rb серед мінералів Українського щита були передбачені рубідій-вміщуючі біотити Станковатського рідкісно-лужного пегматитового родовища в Кіровоградській області [21] віком понад 2 мільярди років. Вміст ^{87}Sr і ^{87}Rb в слюдах визначили гаммаактиваційним методом за реакціями типу (γ, n) і (γ, γ') відповідно [22]. Точність визначення була не дуже високою і склала приблизно 10% відносних.

Тобто, коли через віддачу чи термальний вплив, або з інших причин збуджений атом ^{187}Os потрапляє в площину „пустих октаедрів” структури молібденіту, його міцна фіксація тут виглядає дуже ймовірною і супроводжується утворенням „пустого” поліедру в шарі молібденових призм.

Попередні оцінки свідчать, що за умови попутної добичі ^{187}Os з молібденіту при розробці родовища як молібденового, собівартість ізотопу такої високої чистоти складе всього \$ US 10 – 20 за грам. Для порівняння – вартість штучно отриманого осмію-187 (чистотою лише 70,4%) складає 173,57 \$/мг [19].

Вірогідною є можливість отримання терапевтичного ізотопу нового покоління з чистого ^{187}Os , що, зокрема, обіцяє в багато разів здешевити ранню діагностику і лікування онкологічних захворювань.

У випадку (2) розглянули можливість існування в родовищах Українського щита чистого стронцію-87, що утворюється за розпадом $^{87}\text{Rb}(\beta)^{87}\text{Sr}$.

^{87}Rb є природним довго існуючим ізотопом, що зазнає β -розклад з напівперіодом $4,88 \cdot 10^{10}$ років і має відносну розповсюдженість 27,84%. ^{87}Sr зараз має звичайну ізотопну розповсюдженість 7%.

В давніх мінералах, які містять рубідій, але з кристалохімічних причин не містять, або містять в дуже низькій концентрації, нерадіогенний стронцій, можливе накопичення чистого стронцію-87.

Такими мінералами є слюди, що містять рубідій. Саме в давніх лепідолітах (рубідій-вмісних літієвих слюдах) Л.Г. Аренс спостерігав майже чистий радіогенний ^{87}Sr [20].

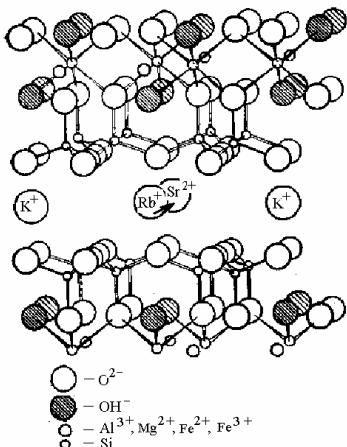


Рис. 6. Модель структури Rb-вмісного біотиту.
Показано заміщення атому рубідію на атом стронцію

РАДІОАКТИВНА НЕРІВНОВАГА ГЕОЛОГІЧНО ДРЕВНІХ УРАНОВИХ РУД УКРАЇНИ

Одним з важливих наслідків відкриття радіоактивності для практичної геології стало отримання принципово нового радіометричного методу пошуків руд урану, торію, а також інших рідкіснометалевих руд, що містять радіоактивні елементи. Невдовзі було з'ясовано, що радіометричні методи є найбільш точними і для кількісного визначення урану і торію в польових і лабораторних умовах. Для суттєво уранових руд, відхилення від радіоактивної рівноваги є єдиним фактором, неврахування якого при аналізі на уран, може викривляти результати. Це, головним чином, стосується геологічно молодих руд. Промислові родовища урану Українського щита мають великий геологічний вік, що підтверджений, зокрема, ізотопним уран-свинцевим методом [23]: близько 1,8 млрд. років. Це більш, ніж у тисячу разів перевищує відрізок часу, що є необхідним для встановлення радіоактивної рівноваги між членами ланцюжків радіоактивного розкладу ^{238}U та ^{235}U . Зазвичай, відповідно до цього для корінних руд, які не зазнали помітного вивітрювання, приймаються за достовірні вмісти урану, що визначені за радіоактивністю руд за припущенням рівноваги, при обмеженій кількості хімічних аналізів (5%), які виконуються на заключному етапі геологічних розвідок. В супереч очікуванню прецизійна γ -спектрометрія руд виявила розповсюженість тут відхилень від радіоактивної рівноваги в ланцюжках розпаду ^{238}U та ^{235}U [24].

Для рівноважних руд виконується вікове рівняння:

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 = \dots = \lambda_n N_n , \quad (6)$$

в якому λ - константа розпаду для ядер даної речовини, N – кількість атомів даної речовини, індексами 1,2,3 позначені атоми – члени ланцюжків розпаду.

Рівняння (6) набуває точності 99,9% за час $t \approx 10T$, де T – період напіврозкладу найбільш довго існуючого з членів радіоактивного ланцюжка. Рівень точності 99% досягається приблизно за час $5T$, а практично важливий - 90% приблизно за $3T$. Більшість членів ланцюжків розпаду сімейств ^{238}U і ^{235}U мають періоди напіврозкладу значно менші за геологічний вік мінералів чи час можливої останньої геохімічної зміни руди (t). Виняток складають ^{234}U , ^{230}Th і ^{231}Ra . Радіоактивна рівновага, що відповідає найбільшому рівню радіоактивності уранової руди встановлюється приблизно за 1,2 мільйони років (99%), або 750 тис. років (90%). Це – відповідно 5 і 3 періоди напіврозкладу ^{234}U .

Результати прецизійної гама-спектрометрії зразків з представницьких проб руд четырьох промислових родовищ Українського щита. засвідчили нерівноважні співвідношення всередині радіоактивних ланцюжків: $(\lambda N)_{238\text{U}} > (\lambda N)_{230\text{Th}}$ і $(\lambda N)_{235\text{U}} > (\lambda N)_{231\text{Ra}}$. За допомогою комплексу сучасних методів на рівні атомних і субатомних структур були вивчені мінеральні носії урану в тих самих зразках.

Встановили, що відхилення від радіоактивної рівноваги росте вздовж такого тренду зміни мінерального складу руд: відносно крупнокристалічний уранініт ($\text{UO}_{2<n<2,25}$) – кофініт (USiO_4), бранерит (UTi_2O_6) – вторинні дрібнозернисті кофініт, бранерит – вторинні мінерали тонких прожилків – болтвудит ($(\text{Ca},\text{Na},\text{K})(\text{UO}_2)[\text{SiO}_3\text{OH}] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$), плівковий уранініт ($\text{UO}_{2,25}$).

Це було пояснено через різну ступінь втрати кристалами радіоактивних атомів віддачі, яка визначається як особливостями реальних кристалів, так і атомною структурою мінералів. При α -розділі в кристалі-хазяїні збуджуються атоми в об'ємі порядку 1000 \AA^3 . Ймовірність того, що атом віддачі даного акту розпаду, а також таких атомів, що утворилися раніше, залишать кристал залежить від первинного положення атому відносно поверхні кристалу або структурної неоднорідності (наприклад міжшарового простору), вздовж якої може рухатися вода, чи інші флюїди, що сприяють виведенню атомів віддачі з кристалу. Найбільш сприятливо для

Через високий вміст цезію в слюдах неможливо було ефективно використати нейтронно-активаційні методи.

Встановлене дуже значне ізотопне збагачення на ^{87}Sr при вмісті цього ізотопу в мінералі понад 200 ppm. Показник ізотопної чистоти ^{87}Sr в біотитах родовища підлягає уточненню, але він вищий за 90%.

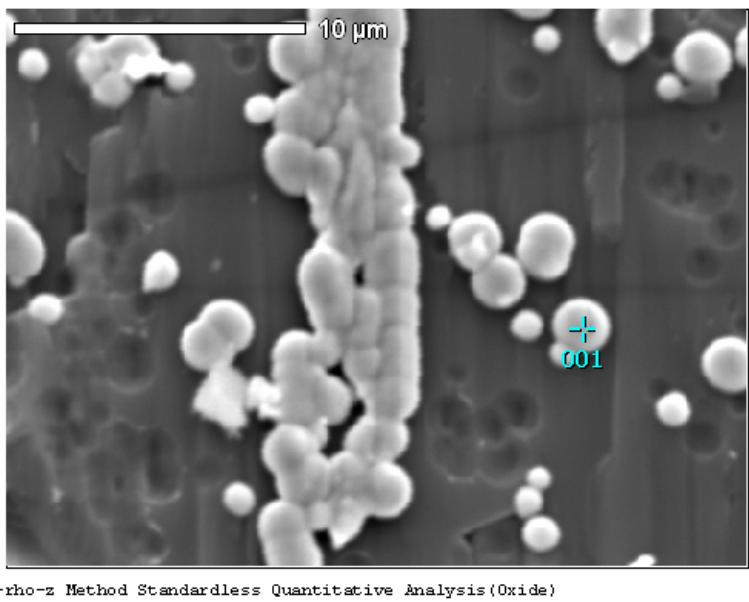
За даними [19] вартість штучно збагаченого ^{87}Sr (ступінь очищення (92,26%) становить 20,6 \$ США за mg, що в тисячі разів перевищує здогадну вартість вилучення цього ізотопу зrud Станковатського родовища.

Вивчається можливість отримання терапевтичних ізотопів з чистого стронцію-87.

При вивчені Re-біотитів був підтверджений давній вік рідкіснолужних пегматитів ($\sim 2,4 \cdot 10^9$ років) [22].

цього виглядає структура болтвидиту. В цьому мінералі паралельні до (100) шари урано- і кремній-кисневих поліедрів з'єднуються через великі катіони К, Na або Ca. Подібний міжшаровий простір, як це добре відомо для слюд і інших шаруватих силікатів, є місцем протікання процесів атомного обміну.

Для плівочного уранініту з таким же ступенем радіоактивної нерівноваги нема структурних причин для полегшеного виведення продуктів розпаду з кристалів (рис. 7). Цей мінерал має дві особливості складу: наявність високих концентрацій кальцію і відсутність свинцю. Це дозволяє припустити, що його утворення дійсно було геологічно молодим і що рівновага в ньому ще не встановилася, а з іншого боку висока концентрація кальцію може бути пов'язана з вельми тонкими вrostkами кальциту, який розчинюючись створює дуже розвинену поверхню мінералу.



| phi-rho-z Method Standardless Quantitative Analysis (Oxide) | | | | | | | | |
|---|-------|--------|--------|--------|----------|--------|--------|---------|
| | | | | | | | | |
| Element | (keV) | mass% | Error% | At% | Compound | mass% | Cation | K |
| O | | 18.87 | | | | | | |
| Na K | 1.041 | 2.21 | 0.62 | 10.95 | Na2O | 2.98 | 2.03 | 3.0588 |
| Mg K* | 1.253 | 0.09 | 0.52 | 0.81 | MgO | 0.14 | 0.07 | 0.0483 |
| Al K | 1.486 | 0.79 | 0.49 | 3.35 | Al2O3 | 1.50 | 0.62 | 0.5772 |
| Si K | 1.739 | 1.72 | 0.50 | 13.98 | SiO2 | 3.69 | 1.29 | 1.5840 |
| S K* | | | | | | | | |
| K K* | | | | | | | | |
| Ca K | 3.690 | 6.26 | 0.54 | 35.60 | CaO | 8.76 | 3.29 | 23.2812 |
| V K* | 4.949 | 0.61 | 0.96 | 1.36 | V2O5 | 1.08 | 0.25 | 0.7470 |
| Fe K* | 6.398 | 0.03 | 1.06 | 0.11 | FeO | 0.03 | 0.01 | 0.0350 |
| Pb M* | 2.342 | 0.47 | 0.83 | 0.52 | PbO | 0.51 | 0.05 | 0.6439 |
| U M | 3.164 | 68.95 | 0.87 | 33.33 | U3O8 | 81.31 | 6.17 | 87.2286 |
| Total | | 100.00 | | 100.00 | | 100.00 | 13.78 | |

Рис. 7. Морфологія і склад тонких виділень Са-уранініту (біле) на альбіті (темне).

SEM-знімок у пружно відбитих електронах

Можна припустити, що така структура сприяє міграції „активованих” атомів віддачі повздовж шарів.

Недостатнє врахування радіоактивної нерівноважності руд може приводити до занижування ресурсів урану, для підрахунку яких зазвичай використовуються значення радіоактивності руд з припущенням їх рівноважного характеру. У вивчених пробах таке „недовизначення” урану сягало 30%.

Отримані результати дають підстави для вивчення можливості корекції в бік збільшення ресурсів уранових руд в Україні.

Більш ретельного вивчення потребує визначення характеру подій, що призвели до виникнення радіоактивно нерівноважних руд, їх геологічної природи і віку.

ВИВЧЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ МІНЕРАЛІВ РУД РІДКІСНИХ МЕТАЛІВ В АСПЕКТИ ПОТРЕБ ЯДЕРНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ І ПРОГНОЗУВАННЯ НА ЦІЙ ОСНОВІ НОВИХ, НАЙБІЛЬШ ПЕРСПЕКТИВНИХ ОБ'ЄКТІВ ДОСЛДЖЕННЯ І ВИДОБУТКУ СИРОВИНИ

Створення ядерного енергетичного циклу потребує низки рідкісних металів. Кількості необхідних металів є помірними, але необхідно є їх висока чистота. На двох прикладах продемонструємо значення мінералогічного підходу для раціонального вирішення сировинних проблем.

Важливою рідкіснометалевою сировиною для ядерної енергетики є орто силікат цирконію - циркон ($ZrSiO_4$), який також є джерелом гафнію. Обоє ці елементи є важливими для виробництва ядерних матеріалів. Але для цих цілей використовуються їх протилежні ядерні властивості: ізотопи цирконію мають низькі

найбільше наближення до радіоактивної рівноваги відносно крупних зерен уранініту логічно пояснити як „закритою” координаційною атомною структурою мінералу, так і відносно великими розмірами кристалічних зерен, що приблизно на чотири десятки порядки перевищують розміри областей кристалів, в яких атоми активуються внаслідок актів α -розкладу.

Проміжне значення радіоактивної нерівноважності є характерним для руд, що складені кофінітом і бранеритом. При цьому ступінь відхилення від рівноваги є звичайно дещо меншою для кофінітових руд, ніж для бранеритових. Це можна пояснити більш „закритим” характером кофінітової структури, яка близька до ізотропної. В той же час в структурі бранериту проявляється шаруватий мотив, що обумовлений чергуванням октаедрических TiO_6 – шарів, які „перекладені” шарами з менш щільних уранових октаедрів.

значення перетинів захвату теплових нейтронів, а гафнію, навпаки, – дуже високі. Середнє значення перетину захоплення теплових нейтронів для природної ізотопної суміші цирконію в 560 разів нижча за цю характеристику для гафнію. Цирконій застосовується для виготовлення оздоблення в активній зоні реакторів, гафній – для виготовлення стержнів-регуляторів і захисних пристосувань. Обоє ці хімічні елементи повинні мати концентрацію домішок не більше 0,005% вагових.

Найбільш чистою і економічно придатною сировиною для виготовлення реакторного цирконію є чисті цирконові концентрати Малишевського розсипного родовища (рис. 8).

Середній вміст диоксидів цирконію і гафнію цього концентрату становить відповідно 66 і 1,2% вагових.

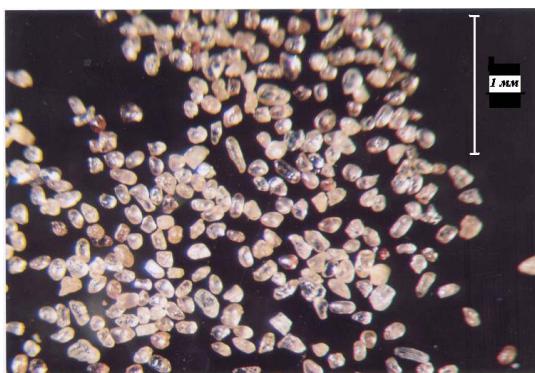


Рис. 8. Концентрат циркону Малишевського родовища, чистота біля 99%

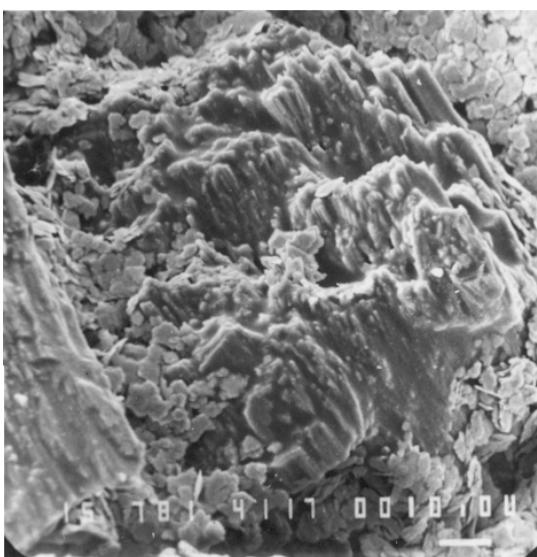


Рис. 9. Мікробудова мегакристалів Sc-вмісного акміту, протравленого HCl. Видна стільниковая структура, що виникла за рахунок розчинення кальциту. Мікронні подовжені зерна скелетного акміту утворюють стінки стільників навколо порожнин. SEM – знімок. Масштаб – 10 мкм

Приблизно 2,5% циркону з циркового концентрату складає метаміктний різновид циркону – малакон, тотожний до циркону уранових руд деяких родовищ Центрально-Української уранорудної провінції, звідки, ймовірно, цей різновид і походить. В цьому цирконі вміст HfO_2 сягає 2,3%. Оскільки цей різновид має підвищену, порівняно із звичайним цирконом, магнітну сприйнятливість, існує принципова можливість його видобування як високогафнієвого продукту для подальшого отримання чистого гафнію [25].

Інший приклад стосується скандію, що є необхідним для легування реакторних металів. Україна має ефективне для розробки Жовторіченське родовище цього розсіяного елементу, але через неврахування мінералогічних особливостей руд концентрати, що видобуються, збіднюються в кілька разів.

Головним мінералом-носієм скандію в рудах родовища є лужний піроксен – егірин (акміт) з високим вмістом ванадію. Скандієва руда, що була вивчена, має метасоматичне походження і брекчієподібну будову: великі до гіантських мегакристали бурого піроксену і їх уламки містяться в білій дрібно- і середньозернистій карбонатній масі. Піроксенові мегакристали були вивчені сучасними мікрометодами, із застосуванням електронного і мас-спектрометричного мікрозондування [26].

Вони мають стільниковоподібну будову. Стінки „стільників” орієнтовані паралельно (100) і (001) акмітової структури, а „комірки”, що мають середній перетин 40-50 мкм, виповнені карбонатами. Загальний вміст акміту в мегакристалах становить близько 50%. Мегакристали завдяки їх кольору і великим розміром легко піддаються ручній рудорозборці, завдяки якій очікуваний вміст скандію в первинному концентраті можна оцінити в 450–500 ppm. Такою має бути мінімальний вміст скандію в чистовому концентраті, а не 75-80 ppm, як спостерігається зараз.

Подібний мінералогічний підхід безумовно буде корисним для всіх видів ядерної сировини.

ВИСНОВКИ

Український внесок в новий науковий напрямок на межі ядерної фізики і наук про Землю полягає у наступному:

1. прогнозуванні і виявленні нового виду мінеральної сировини – звичайно рідкісних ізотопів в чистому стані;
2. встановленні широкого розповсюдження в давніх уранових рудах радіаційної нерівноваги, з’ясування природи і значення цього явища;
3. розроблено мінералогічний підхід при визначенні найбільш перспективних об’єктів видобутку сировини для матеріалів ядерної енергетики.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Parrington J.R., Knox H.D., Breneman S.L., Baum E.M., Feiner F. (revised by E. M. Baum H.D, Knox and T. R. Miller) Nuclides and Isotopes. Sixteen Edition. Lockheed Martion Corporation.- 2002.- 89 p.
2. Гольданский В.И., Гольдберг В.З. Атомные ядра на границах стабильности и их превращения. Очерки по истории развития ядерной физики в СССР. - Киев: Наукова думка, 1982.- 332 с.
3. Коган В.С. Изотопические эффекты в структурных свойствах твёрдых тел // УФН.- 1962.- Т.78.- Вып. 4.- С.580-617.
4. Ю.З. Нозик Изотопное замещение и кристаллическая структура // Геохимия.- 1974.- № 11.- С.1633-1640.
5. Sublet J-Ch., Noy R.C. Nuclear Data for production of Therapeutic Radionuclides. IAEA. INDC. Vienna, Austria. - 2004. - 45 p.
6. Electromagnetically Separated (EM) Stabe Isotope Prices. Oak Ridge National Laboratory, USA. 2005.
7. Рудник В.А., Соботович Э.В. Ранняя история Земли. - М.: Недра, 1984.- 349 с.
8. Соботович Э.В., Бартницкий Е.Н., Цыонь О.В., Кононенко Л.В. Справочник по изотопной геохимии. - М.:Энергоиздат, 1982.- 241 с.
9. Галимов Э.М. Ядерно-спиновый изотопный эффект–новый тип изотопного эффекта // Геохимия.-1979.-№ 2.-С.274–284.
10. Ранюк Ю. Лабораторія №1 (ядерна фізика в Україні).- Харків:Акта, 2001.- С.490-491.
11. Valter A.A., Storizhko V.E., Dikiy N.P. et al. Nuclear-Analytical and Mineralogical Principles and Techniques for Prediction and Investigation of the Native-Pure Rare Isotope Occurrence // Problems of Atomic Science and Technology.- 2005.- №6(45). Series:Nuclear Physics Investigations.- P.142-145.
12. Naldrett S.N., Libby W.F. Natural Radioactivity of Rhenium // Phys. Rev. – 1948. - Vol.73, №5.- P.487-493.
13. Merz E., Herr W.F. Determination of 186Os enrichment in molybdenite by neutron activation // In: Microdetermination of Isotopic Abundance by Neutron Activation. Progress in Nuclear Energy. Series IX, Analytical Chemistry.- 1959.- Vol.1.- P.137-144.
14. Калинин С.К., Файн Э.Е., Егизбаева К.Е. Стабильный изотоп осмий-187. - Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1975.- 234 с.
15. Дикий Н.П., Довбня А.Н., Боровлєв В.И. и др. Гамма – активационный анализ ^{187}Os в молибденитах // Вопросы атомной науки и техники.- сер.: Ядерно физические исследования.- 1999.- № 1(33). - С.64-65.
16. Dikiy N.P., Dovbnya A.N., Lyashko Yu.V. et al. Nuclear Physics Techniques for Determination of Rocks Age // Problems of Atomic Science and Technology. - 2004, №5(44). - Series:Nuclear Physics Investigations.- P.85-88.
17. Вальтер А.А., Писанский А.И., Подберезская Н.В. Кристаллохимический фактор прочности удержания радиогенного ^{187}Os в структуре рениеносных молибденитов // Доповіді НАН України.- 2007. - № 12. - С.107-110.
18. Luck J.M, Allegre C.J. The study of molybdenites through the $^{187}\text{Re} - ^{187}\text{Os}$ chronometer // Earth and Planetary Sci.Lett.- 1982.- Vol.61.- P.291-296.
19. Electromagnetically Separated (EM) Stabe Isotope Prices. Oak Ridge National Laboratory, USA, 2005.
20. Ранкама К. Изотопы в геологии. - М.: Изд. иностранной лит., 1956.- 464 с.
21. Ерёменко Г.К., Иванов Б.Н., Бельы Н.А. и др. Минералогические особенности и условия образования литиевых пегматитов Кировоградского блока (Украинский щит) // Минералогический журнал.- 1996. - Т.18, №1.- С.48-57.
22. Dikiy N.P., Dovbnya A.N., Lyashko Yu.V. et al. Nuclear Physics Techniques for Determination of Rocks Age // Problems of Atomic Science and Technology, Series: Nuclear Physics Investigations. - 2004, №5(44). - P.85-88.
23. Белевцев Я.Н., Коваль В.Б., Бакаржiev A.X. и др. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. - Киев:Наукова думка, 1995.- 396 с.
24. Valter A.A., Dikiy N.P., Dovbnya A.N. et al. The effect of mineral content of ancient uranium ores of Ukraine on the degree of its deviations from radioactive equilibrium // Problems of Atomic Science and Technology, Series: Nuclear Physics Investigations.- 2007, №5(47). - P.69-75.
25. Ажажа В.М., Вальтер А.А., Єрьоменко Г.К., Писанський А.І. Циркон України в аспекті потреб ядерної енергетики // Записки Українського мінералогічного товариства. - 2007.- Т.4.- С.3-12.
26. Вальтер А.А., Хоменко В.М., Шаркин О.П., Яковлев В.М. Ванадиевий егирин из основных метасоматитів Жовтих Вод // Доповіді Академії наук України.- 1994.- №3.- С.110-116.

PROGRESS IN UKRAINE IN THE NEW SCIENTIFIC FIELD ON THE BORDER OF NUCLEAR PHYSICS AND EARTH SCIENCES

A.A. Valter¹, I.I.Zalyubovsky², V.E. Storizhko¹, N.P.Dikiy³, A.N. Dovbnya³

¹Institute of Applied Physics Nath. Acad.of Sci. of Ukraine, Petropavlovskaja str.,58, Sumy, 40030

²N.V. Karasin Kharkiv National University, Svobody sq. 4, Kharkov, Ukraine, 61077

³National Scientific Center "Kharkov Institute of Physics and Technology", Akademicheskaya st. 1, Kharkov, 61108

The progress in new scientific field were consist of achievements: combining microanalytical, mineralogical, crystallochemical and geochemical approaches, this paper analyzes a possibility of natural occurrence of enriched or even pure and super pure rare isotopes that can be extracted from ores. Methods of and results from the investigations of these isotope anomalies are presented; ancient uranium ores from the Ukrainian Shield were found to have appreciable deviations from radioactive equilibrium. An oversight of this fact may negatively affect the uranium content data measured by radiometric methods. The extent of the deviation from radioactive equilibrium correlates with the mineral composition of the ores. A possible explanation is that the minerals grain permeability to fluids facilitating the removal of intermediate decay products, depends on the particular atomic structure and defects in real crystals; some examples of the mineralogical approach to determination of the most promising geological sours of the nuclear energy raw materials from Ukraine were done.

KEY WORDS: Radioactive disintegration, pure isotopes, radioactive nonequilibrium, uranium ores, nuclear spectroscopy, nuclear power.

