



УДК 621.039+550.42+549.514.87

© 2009

А. А. Вальтер, Н. П. Дикий, член-корреспондент НАН Украины
А. Н. Довбня, Ю. В. Ляшко, А. И. Писанский, академик НАН
Украины В. Е. Сторишко

Ядерно-физическое исследование радиоактивного равновесия в древних урановых рудах Украины

Шляхом прецизійних γ -спектрометричних вимірів древніх ($1,8 \cdot 10^9$ років) уранових руд України встановлено відхилення від радіоактивної рівноваги: $^{231}\text{Pa} < ^{235}\text{U}$ і $^{230}\text{Th} < ^{238}\text{U}$. Ступінь відхилення зростає із зміною мінерального складу руд таким чином: відносно крупнозернистий ураніт (UO_{2+x}) — кофінит (USiO_4) — бранерит (UTi_2O_6) — півочний Са-ураніт ($\sim \text{CaU}_2\text{O}_6$), болтвудит ($\text{Ca}_{0,5}\text{K,Na}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})]_{1,5}$). Досліджено можливі моделі привносу-виносу радіонуклідів. Як більш ймовірна розглядається складна модель із виносом ^{231}Pa , ^{234}U та ^{230}Th з подальшим відкладенням в рудах ^{234}U . Геологічно молоді віки виносу радіоактивних нуклідів оцінені як такі, що збігаються з часом підняття вод у періоди міжльодовикових термальних оптимумів.

Промышленные урановые руды Украины сосредоточены преимущественно в месторождениях натрий-урановой формации и имеют возраст 1,8–2 млрд лет, определенный по уран-свинцовым и другим изотопным системам [1, 2].

При изучении отклонения от радиоактивного равновесия в геологически молодых урановых рудах для их датирования нами для сравнения были исследованы образцы промышленных руд месторождений натрий-урановой формации Украины. Вопреки ожиданию, изученные образцы оказались радиоактивно неравновесными [3]. Настоящее исследование было предпринято с целью установления природы радиоактивной неравновесности древних руд.

Большинство нуклидов цепочек распада ^{238}U и ^{235}U имеют периоды полураспада значительно меньшие, чем геологический возраст минералов или возраст возможного последнего геохимического изменения руды. Исключение составляют ^{234}U , ^{230}Th и ^{231}Pa с периодами полураспада соответственно $2,4525 \cdot 10^5$; $7,569 \cdot 10^4$ [8] и $3,276 \cdot 10^4$ лет.

Радиоактивное равновесие урановой руды отвечает наибольшему уровню ее радиоактивности и устанавливается на 99% приблизительно за 1,6 млн лет и на 90% — за 800 тыс. лет. Это, соответственно, 6,6 и 3,3 периода полураспада ^{234}U .

Для руд месторождений в кристаллических породах щита сдвиги равновесия считались нехарактерными и, насколько нам известно, специально не изучались.

Нами соотношения исходных радионуклидов и промежуточных продуктов распада определялись непосредственно путем γ -спектрометрии образцов. Измерение γ -спектров проводилось при помощи Ge(Li)-детектора объемом 50 см^3 и разрешением 2,8 кэВ для линии 1322 кэВ. Для снижения фона детектор помещали в многослойную защиту: свинец толщиной 5 см, медь толщиной 5 мм, CaCO_3 толщиной 5 мм. Статистическая погрешность в измерении концентраций при использовании интенсивностей нескольких линий составила 3–4% для членов ряда ^{238}U и 5–6% — для членов ряда ^{235}U .

Содержание ^{238}U определялось по линии 1001 кэВ ^{234m}Pa . Дополнительно использовались данные γ -активационного анализа по реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$, которая осуществлялась путем облучения тормозным излучением на линейном ускорителе электронов.

По интенсивностям линий 609,3 кэВ (^{214}Bi) и 351,9 кэВ (^{214}Pb) определяли концентрацию ^{226}Ra , который предполагался в равновесии с ^{230}Th .

Таким образом, из сравнения интенсивностей линий 1001, 609 и 351,9 кэВ определялось отклонение от равновесия, которое могло возникнуть из-за выноса-привноса ^{238}U , ^{234}U и ^{230}Th .

Концентрации (активности) ^{235}U определяли из соответствующих значений для ^{238}U в предположении обычного изотопного соотношения ^{238}U : $^{235}\text{U} \approx 137,9$. Путем измерения интенсивности линии ≈ 186 кэВ (сумма интенсивностей γ -линий 185,7 кэВ (^{235}U) и 186 кэВ (^{226}Ra)) и сравнения ее с расчетным значением определяли коэффициент поглощения низкоэнергетичных γ -квантов в мишени. С учетом полученного коэффициента по измеренным интенсивностям линий 236 кэВ (^{227}Th) и ≈ 270 кэВ (сумма 269,4 кэВ (^{223}Ra) и 271,2 кэВ (^{219}Rn)) определяли активность ^{231}Pa .

Независимые данные о концентрации ^{231}Pa получали γ -активационным методом по реакции $^{231}\text{Pa}(\gamma, n)^{230}\text{Pa}$ при облучении образцов тормозным излучением на линейном ускорителе.

Во избежание потери газообразного радона образцы капсулировались пластмассами, полимеризовавшимися на воздухе.

Были исследованы образцы руд четырех месторождений, переданных для изучения Кировгеологией, как представительные [7].

Осмотр и сканирование при помощи лабораторных счетчиков активности позволяли выяснить пространственное размещение радиоактивных минералов.

Образцы готовились в виде двух полированных зеркальных пластин толщиной примерно 1,5 мм. Одна пластина использовалась для измерения γ -спектров. Вторая — для точной локализации радиоактивных минералов, их диагностики и изучения кристаллооптическими, рентгенографическими и электронно-микроскопическими методами, включая микроанализ по спектрам ХРИ.

Полученные результаты суммированы в табл. 1.

Как видно из табл. 1, значения отклонения от радиоактивного равновесия, определяемые по семействам ^{238}U и ^{235}U для одних и тех же образцов, различаются. Причиной этого может быть как естественный разброс за счет погрешности измерения, так и различия в природе атомов отдачи: в случае ^{238}U — это ^{234}U и ^{230}Th , а в случае ^{235}U — атомы ^{231}Pa .

В пользу первого предположения говорит высокий коэффициент корреляции между значениями отклонения от равновесия в рядах ^{238}U и ^{235}U : 0,82.

Таблица 1. Степень неравновесности, минеральный состав носителей урана и оценка размера их монокристаллических областей

Месторождение, № образца	Отношение активно-стей $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	Отношение активно-стей $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$	Эффективный возраст потери ^{231}Pa (тыс. лет)	Отношение активно-стей $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	Отношение активно-стей $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Минералы урана	Оценка размера монокристаллических участков урановых минералов, мкм
1	2	3	4	5	6	7	8
Рудопоявление в Адабашской зоне разломов, Партизанский участок, 6007	$0,95 \pm 0,03$	$1,05 \pm 0,03$	> 400	0,973	0,98	Уранинит (UO_{2+x})	10
То же, 6025	$0,89 \pm 0,04$	$0,99 \pm 0,04$	207,2	0,845	1,05	Уранинит (UO_{2+x})	10
То же, 5727	$0,93 \pm 0,03$	$0,99 \pm 0,03$	196,8	0,830	1,12	Уранинит (UO_{2+x})	10
Вагутинское месторождение, 43/163	$0,87 \pm 0,03$	$0,94 \pm 0,03$	134,2	0,701	1,24	Оторочки мелкозернистого слюдисто-настуранового (?) с коффинитом (USiO_4) агрегата вокруг зерен замещающего калишпата (KAlSi_3O_8)	1
Северинское месторождение, 5/326	$0,91 \pm 0,02$	$0,93 \pm 0,02$	126,7	0,680	1,49	Браннерит (UTi_2O_6) в ассоциации с апатитом и цирконом	0,5
Вагутинское месторождение, 62/228	$0,90 \pm 0,03$	$0,91 \pm 0,03$	110,3	0,630	1,43	Тонкие сростки коффинита, болтвудита(?) ($\text{Ca}_{0,5}\text{K,Na}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})]_{1,5}$, реликтов уранинита	10
Мичуринское месторождение, 34/132	$0,92 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,03$	106,5	0,617	1,49	Коффинит	10
То же, 82/132	$0,81 \pm 0,03$	$0,89 \pm 0,03$	104,7	0,610	1,33	Замещение браннеритом урансодержащего титаносиликата кальция и свинца	5
Вагутинское месторождение, 50/228	$0,90 \pm 0,02$	$0,86 \pm 0,02$	91,8	0,562	1,60	Мелкозернистый уранинит и рассеянный (сорбированный (?)) уран	< 10

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Мичуринское месторождение, 5/106	$0,83 \pm 0,03$	$0,86 \pm 0,03$	91,8	0,562	1,48	Тонкие сростки браннерита с нерудными минералами	3
Северинское месторождение, 12/326	$0,87 \pm 0,03$	$0,82 \pm 0,03$	78,8	0,508	1,71	Примесь урана в цирконе, рассеянный уран в оксидах железа и пирите	40
Ватутинское месторождение, 7/326	$0,88 \pm 0,03$	$0,82 \pm 0,03$	79,6	0,511	1,72	Коффинит, хейвиит(?) $\text{Ca}[\text{UO}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_3$	1
Северинское месторождение, 12/326-у	$0,75 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,02$	62,6	0,431	1,74	Микропрожилки Са-уранинита	0,5
Северинское месторождение, 12/326-б	$0,76 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,03$	49,5	0,359	2,12	Микропрожилки Са-болтвудита	0,7

Мы исследовали и другой вариант, допустив, что равновесие в ряду ^{235}U было нарушено одновременно за счет полного выноса протоактиния, и оценив возраст этого события $t = (-1/\lambda) \ln(1 - ^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U})$, где λ — постоянная распада ^{231}Pa .

По значению t образцы распались на три группы: три образца с относительно крупным уранинитом имеют максимальный возраст нарушения равновесия — близкий к предельному, определяемому данным методом. Два образца с наложенным прожилковым оруденением имеют низкое значение t . Средний эффективный возраст нарушения равновесия для остальных девяти образцов составляет (103 ± 6) тыс. лет. Параметр t для минералов с открытым типом структур и малыми размерами кристаллитов оказался минимален, а для минералов с закрытым типом структур и более совершенными кристаллами — максимальным [5]. Следовательно, его можно рассматривать как характеристику прочности удержания атомов отдачи в системе.

Предположим далее, что процесс выноса ^{230}Th произошел синхронно с выносом ^{231}Pa , и определим вызванную этим степень неравновесности для каждого образца из выражения:

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} = 1 - \exp(-\lambda t), \quad (1)$$

где λ — постоянная распада ^{230}Th .

Из полученных данных (табл. 1, столбцы 2 и 5) рассчитали значения отношения активностей $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ для каждого образца (табл. 1, столбец 6).

Нарушение равновесия руд можно представить с учетом отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ как

$$\begin{aligned} \frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} &= \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{As}} + \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Ax}} = \\ &= (1 - \exp(\lambda_{230}t)) + \left(\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \right) (\gamma_o - 1) (\exp(\lambda_{234}t) - \exp(\lambda_{230}t)), \end{aligned} \quad (2)$$

где $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})_{\text{As}}$ — отношение при равновесии $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$; $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})_{\text{Ax}}$ — отношение, обусловленное избыточной или уменьшенной частью ^{230}Th с ^{238}U ; λ_{230} , λ_{234} — постоянные распада тория и урана; γ_o — конечное значение отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Такое представление результатов предполагает сложную картину миграции атомов отдачи в рудах в течение недавнего геологического времени.

Величина изотопного отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ зависит от соотношения выщелачивания и растворения урана в системе руда — вода. Максимальный эффект разделения изотопов урана достигается в минералах с высокой степенью радиационного разрушения. При их взаимодействии с водой происходит преимущественный вынос атомов отдачи. Взаимодействие вод, обогащенных ^{234}U , с минералами урана с открытым типом структур может приводить к обогащению их этим изотопом. Первопричиной таких явлений в геологически недавнем прошлом могли быть максимумы поднятия вод в период межледникового температурного оптимума, датирующегося 120–125 и 47–60 тыс. лет [6]. Как видно из рис. 1, эти значения удовлетворительно совпадают с максимумами изотопного обмена урана в исследованных образцах.

Наименьшая подвижность атомов отдачи в таком случае наблюдается для относительно крупных высокосвинцовых уранинитов, возраст которых оценен по U-Pb отношению в 2 млрд лет [7]. Правдоподобным выглядит и то, что вынос ^{234}U урана, перенос его и новое осаждение наиболее проявилось в прожилковых структурно открытых системах.

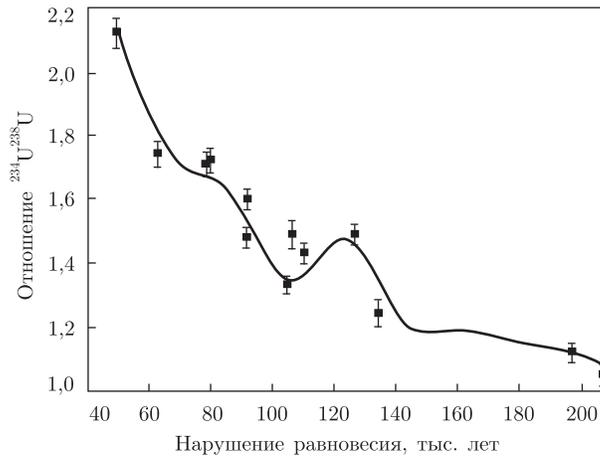


Рис. 1. Отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в зависимости от времени нарушения равновесия урановых руд

Такая интерпретация не является безальтернативной, но сложность процесса весьма вероятна.

Радиоактивная неравновесность древних руд требует более тщательного изучения как для познания новейшей истории древних месторождений, так и из прикладных соображений — для более строгого учета удельной активности при радиометрическом определении содержания урана в рудах.

1. Белевцев Я. Н., Коваль В. Б., Бакаржиев А. Х. и др. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. – Киев: Наук. Думка, 1995. – 396 с.
2. Третьяков Ю. И., Бакаржиев А. Х., Макивчук О. Ф. и др. Уран // Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Т. 1. Металлические полезные ископаемые / Под ред. Н. П. Щербака и А. Б. Боброва. – Киев; Львов: Центр Европы, 2005. – 684 с.
3. Дикий Н. П., Ляшко Ю. В., Медведева Е. П. и др. Ядерно-физические методы определения возраста урановых руд // Изв. РАН. Сер. физич. – 2002. – **66**, № 10. – С. 1491–1493.
4. Мухин К. Н. Экспериментальная ядерная физика. Т. 1. Физика атомного ядра. – Москва: Энергоатомиздат, 1983. – С. 158–298.
5. Вальтер А. А., Дикий Н. П., Довбня А. Н. и др. Зависимость степени радиоактивной неравновесности руд от структурно-конституционных особенностей урановых минералов месторождений Украины // Кристаллохимия и рентгенография минералов: Материалы конф. 2–6 июля 2007 г. – Москва: Миасс, 2007. – С. 132–133.
6. Зубаков В. А. Глобальные климатические события плейстоцена. – Ленинград: Гидрометеоздат, 1986. – 286 с.
7. Вальтер А. А., Дикий М. П., Довбня А. М. та ін. Мінералогія урану та радіоактивна нерівноважність руд родовищ альбітитової формації Українського щита // Записки Укр. мінералог. тов-ва. – 2008. – **5**. – С. 44–54.
8. Cheng H., Edwards R. L., Hoff J. et al. The half-lives of Uranium-234 and Thorium-230 // Chemical Geology. – 2000. – **169**, No 1–2. – P. 17–33.

Институт прикладной физики НАН Украины, Киев
 НИЦ “Харьковский физико-технический
 институт” НАН Украины

Поступило в редакцию 05.01.2009

A. A. Valter, N. P. Dikiy, Corresponding Member of the NAS of Ukraine
A. N. Dovbnia, Yu. V. Lyashko, A. I. Pisansky, Academician of the NAS of Ukraine
V. E. Storizhko

Nuclear physics investigation of radioactive equilibrium in ancient uranium ores of Ukraine

Using precision γ -ray spectrometry, the deviations from radioactive equilibrium are determined in ancient ($1.8 \cdot 10^9$ years) uranium ores of Ukraine: $^{231}\text{Pa} < ^{235}\text{U}$ and $^{230}\text{Th} < ^{238}\text{U}$. The degree of deviation increases with the mineral content in ores in the following way: relatively large uraninite (UO_{2+x}) crystals – coffinite (USiO_4) aggregates – brannerite (UTi_2O_6) – “membranous” Ca-uraninite ($\sim \text{CaU}_2\text{O}_6$). Possible models of the input-output of radioactive nuclides are examined. As the most likely, a complex model with loss of ^{231}Pa , ^{234}U and ^{230}Th and subsequent precipitation of ^{234}U is proposed. The geologically young ages of radionuclide losses are found to correspond to the times of a water level lifting during the periods of interglacial temperature optima.