

## ДВА ДОПОВНЕННЯ ДО ЯДЕРНОЇ МІНЕРАЛОГІЇ

---

**Про зміст ядерної мінералогії.** Науковий напрям на стику ядерної фізики і мінералогії [1], що вивчає властивості, склад і практичне значення мінералів, які зумовлені будовою атомних ядер, можна було б, слідом за ядерною геологією, ядерною геофізикою та ядерною геохімією, визначити як ядерну мінералогію.

Ядерна мінералогія має сприяти поглибленню фундаментальних знань про мінерали, середовище їх виникнення та існування — Землю, і отриманню практичних відомостей, зокрема сировинних.

Нижче коротко розглянуто: 1) питання про вплив ізотопного збагачення на фізичні властивості деяких близьких до мінералів напівпровідників [2, 3]; 2) доповнення до випадків існування у певних мінеральних матрицях зазвичай рідкісних ізотопів у природно чистому стані і перспектив їх практичного використання [1, 4, 5].

**Деякі ізотопні ефекти у напівпровідниках.** Вступні розділи у статтях [1, 4, 5], що присвячені передбаченню і вивченню випадків існування в мінералах деяких зазвичай рідкісних ізотопів у чистому стані, містять деякі приклади ефектів впливу ізотопного збагачення на властивості кристалів та їх практичного значення. Ці огляди не є повними: вплив ізотопного збагачення на властивості кристалів є значно ширшим. Яскравим підтвердженням цьому є роботи відомого фізика Мануеля Кардони — лауреата премії ім. В.І. Вернадського НАН України 2010 р. [1].

Найбільший ізотопний ефект спостерігається у так званих тетраедричних напівпровідниках, тобто таких, де атоми мають тетраедричну координацію. До них, зокрема, належать алмаз, металеві кремній, германій.

Ізотопні ефекти не лише зумовлюють оптичні властивості цих речовин (величину енергії електронних станів і відповідних спектральних переходів), а й відбиваються на таких макровластивостях цих речовин, як теплопровідність і теплове розширення, особливо за низьких температур.

М. Кардона повідомив [1], що алмаз, вирощений із  $^{13}\text{C}$ , значно твердіший за звичайний і відрізняється морфологією кристалів. Хоча детально це явище не пояснено, можна припустити, що воно спричинене наявністю спіну у ядра  $^{13}\text{C}$ , завдяки чому виникає додаткова взаємодія ядро—оболонка (спін-орбітальна) і пов'язана з нею фонон-екситонна взаємодія (взаємодія коливань ґратки та електронних збуджень).

Цікавою є пропозиція виготовлення міжнародного еталона маси з ізотопно чистого матеріалу, наприклад монокристала  $^{28}\text{Si}$  [2, 3, 6]. У цьому випадку масу еталона, яка залежить від атомної маси і кількості атомів, можна визначити за атомною структурою (рентгенівськими даними) і числом Авогадро. Здається, для цього став би у нагоді природно збагачений  $^{187}\text{Os}$ , чистота якого в природі, за попередніми даними, може перевищувати 99,99 % [3—5].

**Чистий  $^{208}\text{Pb}$  і його практичне значення.** Раніше [1, 4, 5] серед інших був згаданий можливий випадок існування у певних мінеральних матрицях природно-чистого свинцю-208. Розглянемо це питання детальніше з приводу експериментальної перевірки ступеня природної чистоти  $^{208}\text{Pb}$  і значення цього ізотопу в чистому вигляді для ядерної енергетики.

Середній ізотопний склад природного свинцю становить на цей час: 1,48 % —  $\text{Pb-204}$ ; 23,6 % —  $\text{Pb-206}$ ; 22,6 % —  $\text{Pb-207}$ ; 52,32 % —  $\text{Pb-208}$  [7]. Ізотоп  $^{204}\text{Pb}$  є, так би мовити, первинним (зберігся з часів останнього нуклеосинтезу ~ 5 млрд років тому). Інші ізотопи свинцю є кінцевими стабільними продуктами розпаду радіоактивного ряду, відповідно:  $^{206}\text{Pb}$  —  $^{238}\text{U}$ ;  $^{207}\text{Pb}$  —  $^{235}\text{U}$ ;  $^{208}\text{Pb}$  —  $^{232}\text{Th}$ . Материнські радіоактивні ізотопи перетворюються у стабільні ядра свинцю за ланцюжками розпаду. Їх піврозпад відбувається, відповідно:  $^{235}\text{U}$  — 703,8 млн років;  $^{238}\text{U}$  — 4,468 млрд років;  $^{232}\text{Th}$  — 14,1 млрд років [8]. Припускають [9], що ядро  $^{232}\text{Th}$  теж не є первинним на Землі. Воно мало утворитися за розпаду “вимерлого” нукліда  $^{244}\text{Pu}$  ( $T_{1/2} = 76$  млн років). Цей процес слугував додатковим джерелом енергії в гадейську (“пекельну”) еру ранньої історії Землі. Сучасний ізотопний склад свинцю в мінералах і рудах указаних радіоактивних елементів змінний і залежить від їх віку, вихідного співвідношення в них торію та урану й наявності первинного свинцю.

Отже, за умови виявлення чисто торієвого мінералу, який не містить урану і (або) первинного свинцю, ізотопний склад свинцю в ньому наближався би до 100 %  $^{208}\text{Pb}$ .

Кількість новоутвореного  $^{208}\text{Pb}$  відносно вихідного торію зростає із віком відповідно до залежності

$$C_{\text{Pb}}^{208} = C_{\text{Th}}^{232} (e^{\ln 2 \cdot t/T} - 1),$$

де  $C_{\text{Pb}}^{208}$  і  $C_{\text{Th}}^{232}$  — атомні концентрації відповідно свинцю-208 і торію-232 (який складає ~100 % природного торію);  $t$  — вік мінералу (руди);  $T$  — період піврозпаду  $^{232}\text{Th}$  ( $\approx 1,4 \cdot 10^{10}$  років) [7]. Виходячи з цього рівняння, масова частка  $^{208}\text{Pb}$  у найдавніших рудах ( $\sim 3 \cdot 10^9$  років) становить ~12 % первинного вмісту торію.

У публікаціях [1, 4, 5] наведено занижену оцінку можливого вмісту чистого ізотопу  $^{208}\text{Pb}$  у торієвих мінералах і не розкрито практичне значення цього природного ізотопного збагачення. Зазначене пов’язане з відносно невеликим рівнем ізотопного збагачення  $^{208}\text{Pb}$  порівняно зі звичайним природним ізотопним складом: ~ у 1,6 раза, тоді як, наприклад,  $^{187}\text{Os}$  збагачується у понад 60 разів, а  $^{87}\text{Sr}$  — приблизно у 14 разів.

Ізотоп  $^{208}\text{Pb}$  має ядро, що характеризується так званими магічними значеннями чисел протонів ( $Z = 82$ ) і нейтронів ( $N = 126$ ). Згідно з оболонковою моделлю будови атомного ядра [10], ці числа відповідають кількості заповнених ядерних оболонок, коли ядра мають найбільш компактну і стабільну будову. Отже, такі ядра характеризуються найменшими серед атомів певного елемента перетинами захоплення прискорених елементарних частинок, зокрема нейтронів (табл. 1).

Як видно з табл. 1, за поглинанням нейтронів  $^{208}\text{Pb}$  поступається іншим ізотопам свинцю в рази, а для деяких діапазонів енергій — в десятки разів.

Вибір матеріалів, що мало поглинають нейтрони, є дуже важливою проблемою під час проектування і конструювання реакторів і прискорювальних керуючих систем [12]. Свинець за теплофізичними властивостями є перспективним матеріалом для виготовлення теплоносія в енергетичних ядерних реакторах. Він значно безпечніший, наприклад, за натрій, який нині використовують у реакторах на швидких нейтронах [12] і зазвичай розглядають як найпридатніший матеріал для теплоносія через низьке поглинання нейтронів. Ця властивість є необхідною для зберігання нейтронів і економного навантаження реакторів, а в реакторах на швидких нейтронах — також через можливість розширеного відтворення ядерного палива трансмутацією довгоіснуючих радіотоксичних відходів атомної енергетики.

Свинець природного ізотопного складу дуже поступається натрію і деяким іншим матеріалам через відносно високе поглинання нейтронів. Ситуація змінюється, якщо замість свинцю звичайного ізотопного складу використати свинець-208 (рисунок).

Заміна натрію свинцем-208 є значною мірою економічною проблемою. Штучно чисті ізотопи свинцю отримують у газових центрифугах з використанням як газоподібної робочої речовини тетраетилу свинцю —  $Pb(CH_3)_4$ . За оцінками [13], вартість металевого свинцю зі збагаченням  $^{208}Pb$  на рівні 99,0 % за продуктивності 150 кг/рік становить ~2000 дол. США/кг, а за даними [14] — навіть 2700 дол. США/кг. За даними [12, 13], економічно придатною межею у будівництві реакторів ціна  $^{208}Pb$  чистотою 95—99 % є 200 дол. США/кг.

Ми проаналізували можливість знаходження в Україні моноізотопної сировини  $^{208}Pb$  і оцінили економіку її видобутку.

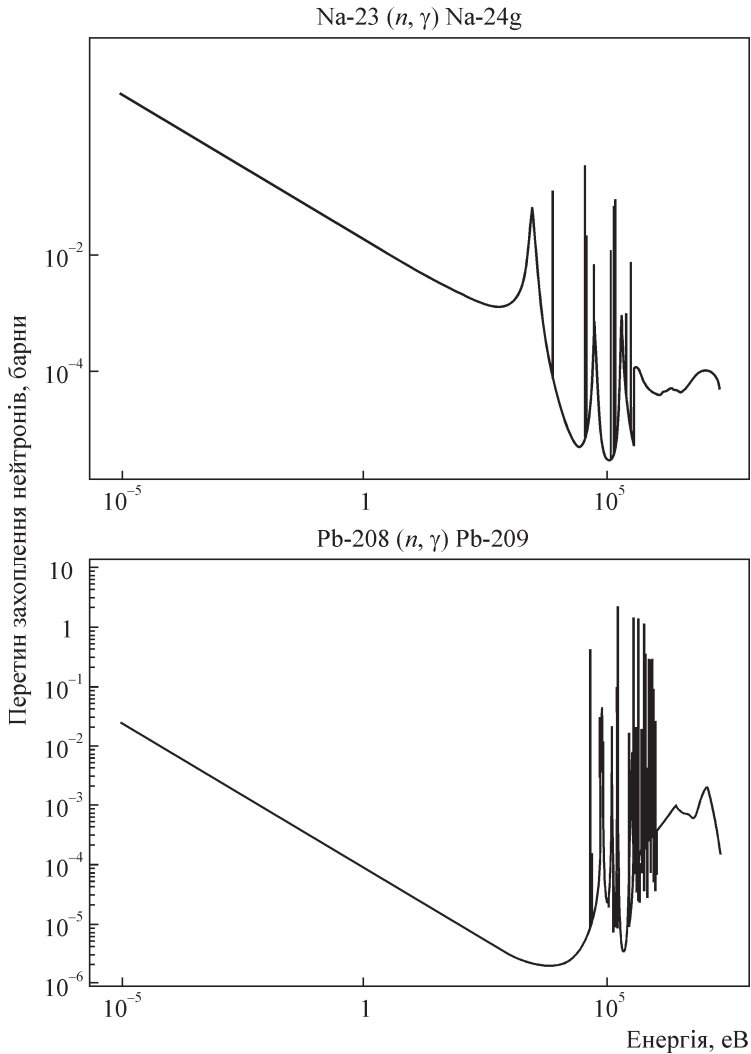
**Перспективи використання давнього монациту з розсипищ і корінних проявів в Україні як сировини для виробництва високозбагаченого  $^{208}Pb$ .** Монацит — ортофосфат переважно церієвих рідкісних земель ((Ce, La, Nd, ..., Th)PO<sub>4</sub>) є найважливішим природним концентратом торію. Він має велике поширення (правда, зазвичай у невеликих кількостях) у гірських породах і деяких типах руд. Унаслідок механічної і хімічної стійкості монацит накопичується в розсипищах.

Кристалічна структура монациту може бути представлена як тривимірна конструкція з кисневих дев'ятивершинників, у центрі яких розташовані атоми рідкісноземельних елементів і кисневих тетраєдрів із центральним атомом фосфору. Дев'ятерна координація допускає широке входження іонів торію в структуру мінералу. Сумарний масовий вміст торію в мінералі може сягати 28 %, а вміст 5—7 % є звичайним. Хоча відсутні експериментальні дані щодо форми знаходження радіогенного свинцю в структурі монациту, численні спостереження засвідчують його добру збереженість у кристалічній матриці монациту, що дає можливість широко використовувати монацит для ізотопного датування [15].

Таблиця 1. Перетин захоплення нейтронів ізотопами свинцю ( $\sigma$ , мілібарни), за даними [11]

Енергія нейтронів, eV	$^{206}Pb$	$^{207}Pb$	$^{208}Pb$	Природна ізотопна суміш
<0,5 (теплові)	29,8	712	0,49	164,8
0,5—100 000	91,9	380	1,1	106,7
>100 000 (швидкі)	3,1	2,4	0,88	1,7

Примітка: 1 мілібарн =  $10^{-27}$  см<sup>2</sup>.



Порівняння перетинів захоплення нейтронів ядрами  $^{23}\text{Na}$  і  $^{208}\text{Pb}$ , за даними [11]

В Україні монацит міститься у дрібнозернистих титан-цирконієвих розсипищах. За розвіданими й експлуатаційними ресурсами легко збагачуваних титан-цирконієвих руд Україна займає провідне місце в Європі й країнах СНД. Ресурси цирконію в Україні становлять понад 10 % світових. Нині розробляють найбільше Малишевське (Самотканське) розсипище і розпочато відпрацьовування Вовчанського розсипища.

Монацит за існуючої потужності рудників можна попутно відокремлювати під час розробки розсипищ у кількості близько 100 т/рік, що приблизно відповідає 3,5 т торію й 0,5 т свинцю, збагаченого його ізотопом 208. На сьогодні монацит вважають шкідливою радіоактивною домішкою — його не відокремлюють і не зберігають.

Склад монациту Малишевського розсипища відносно співвідношення U, Th і Pb для датування добре вивчений [15] за допомогою спеціально розробленої рентгенфлуоресцентної методики аналізу одиничних зерен [16].

Таблиця 2. Вміст торію, урану, свинцю й ізотопний склад свинцю монацитів Малишевського розсипища (Україна)

За даними [15], % <sup>1</sup>			За даними мас-спектрометричного аналізу середньої проби, відносна частка, % <sup>2</sup>				Середні значення для 70 проб, збіднених ураном <sup>3</sup>					
Th	U	Pb	<sup>204</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb	U	Th	Pb	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
3,52	0,23	0,30	0,04	13,11	1,43	85,42	0,06	3,63	0,33	3,8	0,4	95,7

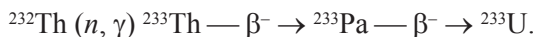
<sup>1</sup> Середня масова частка 224 рентгенфлюоресцентних визначень. <sup>2</sup> Визначено Д.О. Бібою (УкрДГРІ). <sup>3</sup> Елементи — масова частка, %; ізотопи свинцю — відносна частка, % (розрахункові дані).

Як видно з табл. 2, збагачення <sup>208</sup>Pb у середньому для всього монациту не досить високе. Однак наша обробка даних [15] показала, що приблизно 1/3 проаналізованих зерен монациту Малишевського розсипища є достатньо високо збагаченою на <sup>208</sup>Pb (табл. 2). Можна припустити існування реальної можливості поділу монациту за флотаційними, магнітними або іншими властивостями з виділенням низькоуранової фракції мінералу.

Видобуток валового монацитового концентрату в процесі розробки Малишевського розсипища завдяки помітному парамагнетизму майже не потребуватиме додаткових засобів, і його ціна в першому наближенні дорівнюватиме ціні цирконового концентрату ~1 дол. США/кг. Вартість гідрометалургійного виділення свинцю з монациту, за аналогією з подібними процесами, може бути оцінена в 24—30 дол. США/кг. Виділення з монацитового концентрату різновидів з низьким U/Th відношенням, тобто з високим вмістом <sup>208</sup>Pb, потребує додаткових досліджень, що зумовить деяке подорожчання продукту.

В Україні є недостатньо вивчені прояви монациту в давніх корінних породах, їх корах вивітрування й у розсипищах. Виходячи з наявних аналітичних даних, тут слід очікувати виявлення монациту зі свинцем, сильно збагаченим ізотопом 208.

Освоєння монациту як сировини для виробництва свинцю, збагаченого на <sup>208</sup>Pb, спричинить накопичення продуктів його переробки: торію, рідкісноземельних елементів, фосфору. Це — корисні побічні продукти. Зокрема, знову постає питання про використання торієвої ядерної сировини. Торій перероблюватимуть за схемою



Ізотоп <sup>233</sup>U входить до “вимерлого” в природі нептунієвого ряду ( $A = 4n + 1$ ) і має період піврозпаду  $1,592 \cdot 10^5$  років [7, 10]. Реакція йде під дією прискорених нейтронів на природний торій. Енергетичний реактор, що буде функціонувати за цією схемою, будуватимуть в Індії, що має великі запаси монациту в розсипищах [17].

Отже, монацит з радіотоксичного забруднювача під час розробки розсипищ має перетворитися на цінний продукт їх переробки.

**Висновок.** Показано, що свинець, збагачений на ізотоп 208 має стати важливим видом моноізотопної сировини і використовуватись як теплоносії у більш безпечних і технологічних типах ядерних реакторів, зокрема, в реакторах на швидких нейтронах.

Підтверджено існування в Україні монациту — носія свинцю, збагаченого на ізотоп 208, який може бути вилучений економічно раціональним способом.

Автор вдячний Г.Л. Хорасанову (ФЕІ, Обнінськ, РФ) за привернену увагу до практичного значення  $^{208}\text{Pb}$ , О.В. Андрєєву (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка), О.О. Андрєєву (УкрДГРІ), А.І. Писанському (Інститут прикладної фізики НАН України) за допомогу під час виконання роботи.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вальтер А.А., Залюбовський І.І., Сторіжко В.Ю. та ін. Здобутки в Україні в новому напрямку на межі ядерної фізики і наук про Землю // Вісн. Харків. нац. ун-ту ім. В.Н. Каразіна. Сер. фіз. "Ядра, частинки, поля". — 2008. — № 794, вип. 1/37. — С. 21—31.
2. Кардона М. Доповідь під час вручення золотої медалі ім. В.І. Вернадського НАН України 21 квітня 2011 року // Лауреати золотої медалі ім. В.І. Вернадського та премій імені видатних учених НАН України 2010 року / Укладач В.О. Цибань. — Київ: Видавн. дім "Академперіодика" НАН України, 2011. — С. 29.
3. Cardona M., Thewalt M.L.W. Isotope effects on the optical spectra of semiconductors // Rev. modern physics. — 2005. — 77, iss. 4. — P. 1173—1224.
4. 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 // Probl. Atom. Sci. and Technol. Ser. Nuclear Physics Investigations. — 2005. — 6, N 45. — P. 142—146.
5. Вальтер А.А. Мінералогічний аспект існування зазвичай рідкісних ізотопів у природно чистому стані // Зап. Укр. мінерал. тов-ва. — 2010. — 7. — С. 5—17.
6. Becker P. Tracing the definition of the kilogram to the Avogadro constant using a silicon single crystal // Metrologia. — 2003. — 40. — P. 366—375.
7. Parrington J.R., Knox H.D., Breneman S.L. et. al. Nuclides and Isotopes. 16 Ed. / Revised by E.M. Baum, H.D. Knox, T.R. Miller. — Lockheed Martion Corporation, 2002. — 89 p.
8. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. — М.: Изд-во МГУ, 2000. — 336 с.
9. Гайсинский М., Адлов Ж. Радиохимический словарь элементов. — М.: Атомиздат, 1968. — 255 с.
10. Вальтер А.К., Залюбовский И.И. Ядерная физика. — 4-е изд. — Харьков: Основа, 1991. — 479 с.
11. NGATLAS. Atlas of Neutron Capture Cross Sections. Nuclear Data Section. — Int. Atom. Energy Agency, 2011. — <http://www-nds.iaea.org/ngatlas2/>
12. Хорасанов Г.Л., Иванов А.П., Блохин А.И. Материалы ядерной техники с регулируемым изотопным составом химических элементов // Вопр. атомной науки и техники. Сер. Ядер. константы. — 2006. — Вып. 1—2. — С. 99—109.
13. Borisevich V.D., Sulaberidze G.A., Smirnov A.Yu. Production of highly enriched lead-208: separation problems // Proc. of Russian-Chinese Bilateral Workshop "Possibility of using stable isotope lead-208 in nuclear engineering and its acquisition", 12—13 Oct., 2010. — Tsinghua Univ., Beijing, P.R. China.
14. Electromagnetically Separated (EM) Stable Isotope Prices. — Oak Ridge: National Laboratory, USA, 2005. — 5 p.
15. Андреев А.А. Возраст, геохимические особенности и возможные источники происхождения монацита на территории Украины: Дис. ... канд. геол. наук. — Киев, 2011. — 190 с.
16. Шнюков С.Е., Андреев А.В., Белоусова Е.А. и др. Рентген-флуоресцентный анализ микронравесок вещества в геохимии аксессуарных минералов: исследовательские возможности и сопоставление с локальными аналитическими методами // Минерал. журн. — 2002. — № 1—2. — С. 80—95.
17. Rekha A.K., Dingankar M.V., Anilkumar S. et al. Determination of the activity ratios of  $^{231}\text{Pa}$  to  $^{235}\text{U}$  and  $^{227}\text{Th}$  to  $^{235}\text{U}$  // J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2006. — 268, N 3. — P. 453—460.