



УДК 540.4

© 2011

А. А. Вальтер, Н. П. Дикий, Г. К. Еременко, Ю. В. Ляшко,
А. В. Андреев, А. И. Писанский

Рубидиевый биотит — минеральный носитель чистого изотопа стронция-87

(Представлено академиком НАН Украины Е. Ф. Шнюковым)

⁸⁷Sr утворюється в результаті β-розпаду ⁸⁷Rb з періодом напіврозпаду $4,88 \cdot 10^{10}$ років. Раніше рубідієвісні біотити було встановлено в рідкіснометальних пегматитах Шполянсько-Ташлицького рудного району центральної частини Українського щита. У цих біотитах нами було визначено вмісти Rb і ⁸⁷Sr γ-активаційними методами та загального Sr рентгенофлуоресцентним методом. Середні значення чистоти ⁸⁷Sr у біотиті становило 93,6%.

Стабильные и долгоживущие радиоактивные атомы насчитывают около 300 изотопов (от 1 до 10 для каждого элемента). Изотопы различаются количеством нейтронов в ядрах, поэтому слабо отличаются друг от друга по химическим свойствам. Однако их ядерные свойства иногда отличаются значительно.

В изотопном составе природных объектов (даже для легких атомов) различия достаточно “тонкие”, в связи с этим они широко используются в геологии для генетических построений. Менее изучен и оценен факт существования в природе редких изотопов в чистом состоянии, однако области применения чистых изотопов постоянно расширяются. В настоящее время изотопное сырье использует ядерная промышленность, стабильные изотопы применяются для получения широкого спектра “меченых атомов”, в частности для производства большого набора лечебных и диагностических медицинских радиоактивных препаратов. Изотопные спектральные сдвиги в разных свойствах веществ можно использовать для защиты денег, документов, различной информации, для управления лазерными системами. Чистые изотопы — важный материал для ядерно-физических и некоторых других научных исследований.

Изотопное разделение — дорогой процесс, поэтому чистые изотопы, особенно редкие, стоят в десятки и сотни тысяч раз дороже естественной смеси изотопов элемента той же степени чистоты. В связи с этим можно допустить, что поиски и использование случаев аномального природного изотопного обогащения могут стать актуальными и экономически весьма выгодными.

По-видимому, единственным процессом, приводящим к накоплению в природе редких изотопов в чистом виде, является образование в минералах радиогенных нуклидов при ядерных превращениях. Это становится возможным, когда в составе исходной минеральной матрицы присутствуют долгоживущие радиоактивные изотопы, в результате распада которых образуются радиогенные нуклиды, принадлежащие элементу, отсутствующему в исходном минерале. Реализации такого процесса содействуют геохимические и кристаллохимические факторы [1].

Накопление радиогенного изотопа во времени, если минерал все время являлся закрытой системой, описывается выражением [2]:

$$C_{\text{рг}} = C_{\text{ра}} \cdot [\exp(\ln 2 t / T_{1/2}) - 1],$$

где $C_{\text{рг}}$ — концентрация радиогенного изотопа; $C_{\text{ра}}$ — концентрация радиоактивного изотопа; t — возраст минерала; $T_{1/2}$ — период полураспада радиоактивного изотопа.

Накопление чистого ^{87}Sr в древних рубидийсодержащих минералах является одним из ярких примеров проявления этого процесса. ^{87}Sr образуется в результате β -распада ^{87}Rb с периодом полураспада $4,88 \cdot 10^{10}$ лет и имеет в настоящее время изотопную распространенность 7% [3].

Впервые стронций, резко обогащенный радиогенным изотопом, наблюдался О. Ганом с соавторами (O. Hahn et al., 1942) в поллуците (Карбид, Юго-Западная Африка). Л. Г. Арэнс и Ж. Маттаух наблюдали близкий к чистому ^{87}Sr в рубидийсодержащих позднеархейских лепидолитах щелочных пегматитов Манитобы (Канада) (см. монографию К. Ранкама, 1956).

Нами исследован рубидийсодержащий биотит метасоматитов Шполяно-Ташлыкского рудного района [4, 5] с целью установления в нем чистоты и содержания ^{87}Sr .

В Станковатско-Липняжском пегматитовом поле этого района маломощные прожилки (2–3 см) биотитовых слюдитов наблюдаются в экзоконтактах пегматитовых тел и внутри их, трассируя замещенные вмещающие амфиболиты и их ксенолиты.

Биотит содержит повышенные концентрации редких щелочей, преимущественно рубидия. Для специальных исследований было взято шесть проб биотита, отобранных Г. К. Еременко, а также любезно предоставленных В. Н. Бугаенко и Д. К. Возняком.

После доочистки путем гравитационной сепарации и отбора под бинокляром был изучен фазовый и химический состав образцов.

Коэффициенты кристаллохимической формулы минерала (табл. 1) рассчитали по результатам количественных микронзондовых определений, выполненных В. М. Верещаком на приборе Camebax SX-50 с волновым спектрометром с учетом данных химического анализа для ранее проанализированных образцов [4, 5].

Таблица 1. Коэффициенты кристаллохимической формулы исследованных образцов биотита

Номер образца	Место отбора (№ скважины; глубина, м)	Атомные количества, рассчитанные на основе Si = 3
4	59–89; 126,0	$\text{Cs}_{0,2}\text{Rb}_{0,15}\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,05}(\text{Fe}_{1,21}\text{Mg}_{1,5}\text{Al}_{0,59}\text{Ti}_{0,07})(\text{AlSi}_3)\text{F}_{0,1}$
5	72–90; 247	$\text{Cs}_{0,02}\text{Rb}_{0,07}\text{K}_{0,87}\text{Na}_{0,06}(\text{Fe}_{0,75}\text{Mg}_{1,73}\text{Al}_{0,14}\text{Ti}_{0,08})(\text{AlSi}_3)\text{F}_{0,95}$
6	3–91; 87,5	$(\text{Rb}_{0,04}\text{K}_{0,80}\text{Na}_{0,05}\text{Ca}_{0,01})(\text{Fe}_{0,85}\text{Mg}_{1,70}\text{Al}_{0,64}\text{Ti}_{0,08})(\text{AlSi}_3)\text{F}_{0,17}\text{OH}_{1,21}$
7	33–91; 181,5	$(\text{Rb}_{0,05}\text{K}_{0,84}\text{Na}_{0,02})(\text{Fe}_{0,97}\text{Mn}_{0,02}\text{Mg}_{1,11}\text{Al}_{0,71}\text{Ti}_{0,12})(\text{AlSi}_3)\text{F}_{0,26}$
9	34–91; 113,5	$(\text{Rb}_{0,05}\text{K}_{0,99}\text{Na}_{0,02})(\text{Fe}_{1,18}\text{Mn}_{0,02}\text{Mg}_{1,29}\text{Al}_{0,7}\text{Ti}_{0,02})(\text{AlSi}_3)\text{F}_{0,25}$
10	34–91; 112–113	$(\text{Rb}_{0,05}\text{K}_{1,02}\text{Na}_{0,01})(\text{Fe}_{1,14}\text{Mn}_{0,02}\text{Mg}_{1,21}\text{Al}_{0,64}\text{Ti}_{0,13})(\text{AlSi}_3)\text{F}_{0,26}$

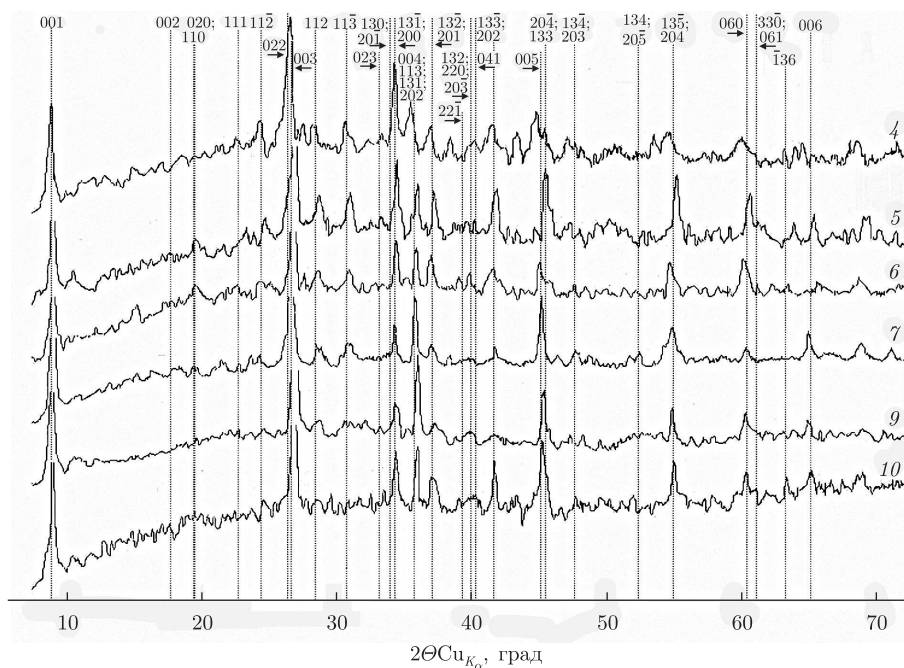


Рис. 1. Дифрактограммы образцов исследованного биотита.
Справа — номера образцов; *сверху* — индексы максимумов модификации 1 М

На рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, скорость вращения счетчика 2 град/мин.) Е. Е. Гречановской были сняты рентгенограммы образцов. Результаты обработки рентгенограмм в сопоставлении с данными, приведенными в [6] (рис. 1), подтверждают диагностику минерала и позволяют отнести изученную слюду к относительно низкожелезистому биотиту структурной модификации 1 М.

Микронзондовым методом было подтверждено равномерное распределение рубидия в зернах биотита, имевших средние размеры 1–2 мм. Концентрация изотопов Rb и ^{87}Sr определялась гамма-активационным методом. На сильноточных линейных ускорителях ННЦ Харьковского физико-технического института возбуждались ядерные реакции $^{87}\text{Sr}(\gamma, \gamma')^{87\text{m}}\text{Sr}$; $^{87}\text{Rb}(\gamma, n)^{86}\text{Rb}$; $^{85}\text{Rb}(\gamma, n)^{84}\text{Rb}$. Нуклиды, показанные с правой стороны, являются радиоактивными с малыми периодами полураспада. В качестве эталонов использовались одновременно облучаемые химические соединения рубидия и стронция высокой элементной чистоты с нормальным соотношением изотопов, а также обогащенные ^{87}Sr .

После активации при помощи Ge(Li) и чисто Ge-детекторов измерялись интенсивности линий 881,5 кэВ ($^{84}\text{Rb} \leftarrow ^{85}\text{Rb}$), 1077 кэВ ($^{86}\text{Rb} \leftarrow ^{87}\text{Rb}$, ^{85}Rb) и 388,4 кэВ ($^{87\text{m}}\text{Sr} \leftarrow ^{87}\text{Sr}$) на образцах и эталонах. Определение изотопов производилось путем измерения и нормировок (по массе, времени измерения, расстоянию от источника, времени после облучения), а также усреднения приведенных результатов не менее четырех измерений (табл. 2).

$^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ -датирование изученных биотитов с ядерно-физическим определением концентраций изотопов с учетом ранее полученных данных [7] приводит к значению $(2,1 \pm 0,1)$ млрд лет.

Определение других стабильных изотопов Sr гамма-активационным методом возможно только со значительной ошибкой, а попытка нейтрон-активационных определений не была реализована вследствие мешающего влияния присутствия цезия в образцах.

Таблиця 2. Содержание изотопов ^{87}Rb и ^{87}Sr в биотитах

Номер образца	Место отбора (№ скважины; глубина, м)	^{87}Rb		^{87}Sr	
		10^{-3} g/g	$\pm\%$	10^{-6} g/g	$\pm\%$
4	59–89; 126,0	7,28	0,89	225,5	3,91
5	72–90; 247	3,95	0,63	122,8	4,90
6	3–91; 87,5	2,28	0,61	85,4	4,29
7	33–91; 181,5	2,67	0,66	96,4	3,33
9	34–91; 113,5	2,84	0,59	88,7	4,89
10	34–91; 112–113	2,20	0,68	85,1	4,39

Таблиця 3. Результаты определения изотопной чистоты ^{87}Sr в биотите (содержание элементов и изотопов в мас. ppm)

Номер образца	Sr/Rb	Rb	^{87}Sr	Sr _{общ}	σ
4	0,0093	25724	225,5	243,5	92,6
5	0,0092	13958	122,8	130,7	93,9
9	0,0092	10035	88,7	94,0	94,4
Среднее	—	—	—	—	93,6

Для оценки изотопной чистоты ^{87}Sr были выполнены точные определения суммарного содержания этого элемента рентгенофлюоресцентным методом. Определения велись в отдельных кристаллах (по 20 штук с расчетом среднего значения) с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра и монохроматизированного возбуждающего излучения (кристалл-монохроматор LiF настроен на линию K_{α} молибденового анода рентгеновской трубки). Содержание стронция определялось по измеряемому Rb / Sr-отношению и известному содержанию рубидия. Для расчета изотопной массовой чистоты ^{87}Sr ($\sigma = ^{87}\text{Sr}/\text{Sr}_{\text{общ}} \cdot 100\%$) были использованы образцы с исходным содержанием рубидия не менее 1%, поскольку в более бедных образцах ошибка определения стронция превосходила разницу в содержаниях общего стронция и стронция-87. Полученные результаты приведены в табл. 3.

В результате проведенной работы на Украинском щите установлен рубидийсодержащий биотит — новый минеральный носитель чистого редкого изотопа ^{87}Sr . Полученное значение изотопной чистоты подлежит дальнейшему уточнению, однако по геохимическим (относительно высокое распространение стронция) и кристаллохимическим (относительная “открытость” структуры биотита) причинам трудно ожидать столь высокого изотопного обогащения, как установлено для ^{187}Os в молибдените [1].

1. Valter A. A., Storizhko V. E., Dikiy N. P., Dovbnya A. N., Lyashko Yu. V., Bertizov A. N. Nuclear-Analytical and Mineralogical Principles and Techniques for Prediction and Investigation of the Native-Pure Rare Isotope Occurrence // Probl. Atom. Sci. and Technology. Ser. Nuclear Phys. Investigations. – 2005. – **45**, No 6. – P. 142–145.
2. Тутаева Н. А. Ядерная геохимия. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2000. – 336 с.
3. Parrington J. R., Knox H. D., Breneman S. L. et al. Nuclides and Isotopes / Ed. by M. Baum, H. D. Knox, T. R. Miller // Sixteen Edition. – Lockheed Martin Corporation, 2002. – 89 p.
4. Иванов Б. Н., Лисенко В. В., Маківчук О. Ф. та ін. Екзоконтактові метасоматити літєвих гранітних пегматитів Шполянсько-Ташлицького рідкіснометального рудного району // Мінер. ресурси України. – 2000. – № 4. – С. 11–13.
5. Бугаенко В. М., Иванов Б. Н., Єршовенко Г. К., Кушнір С. В. Залізо-магнезійальні слюди екзоконтактових метасоматитів літєвих гранітних пегматитів Шполянсько-Ташлицького рудного району // Зб. наук. праць УкрДГРІ. – 2004. – № 1. – С. 83–88.

6. *Bailey S. W.* Structures of Layer Silicates. True mica group // Crystal structures of clay minerals and their X-ray identifications / Ed. by G. W. Brindley, G. Brown. – London, 1980. – 495 p.
7. *Dikiy N. P., Dovbnya A. N., Lyashko Yu. V., Medvedeva E. P., Medvedev D. V., Uvarov V. L., Fedorets I. D., Valter A. A., Storizhko V. E.* Nuclear Physics Techniques for Determination of Rocks Age // Probl. Atom. Sci. and Technology. Ser. Nuclear Phys. Investigations. – 2004. – **44**, No 5. – P. 85–88.

*Институт прикладной физики НАН Украины, Сумы
ННЦ “Харьковский физико-технический институт”*

Поступило в редакцию 23.09.2010

**A. A. Valter, N. P. Dikiy, G. K. Erjomenko, Yu. V. Lyashko, A. V. Andreev,
A. I. Pisansky**

Rubidium biotite — mineral carrier of pure isotope strontium-87

⁸⁷Sr is formed by the β -decay of ⁸⁷Rb with a half-live period of $4.88 \cdot 10^{10}$ years. Early the rubidium-bearing biotite was discovered in rare elements pegmatites of the Shpola-Tashlik ore district in the central part of the Ukrainian shield. In such biotites, we distinguished the Rb and ⁸⁷Sr contents by γ -activation methods and a whole Sr by the X-ray fluorescence method. A mean value of ⁸⁷Sr purity in biotite is determined to be 93.6%.