

УДК 540.4

А.А. ВАЛЬТЕР

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

## МІНЕРАЛОГІЧНИЙ АСПЕКТ ІСНУВАННЯ ЗАЗВИЧАЙ РІДКІСНИХ ІЗОТОПІВ У ПРИРОДНО-ЧИСТОМУ СТАНІ

---

*Виведено всі можливі випадки накопичення у мінеральних матрицях через природні радіоактивні перетворення рідкісних ізотопів у чистому стані. Розглянуто умови прояву цього ефекту, найяскравіший приклад такого накопичення (осмій-187 у ренійвмісних молібденітах з ізотопною чистотою понад 99,99 %) і практичне значення цього ефекту.*

---

**Вступ: хімічні елементи й ізотопи.** Атоми 84 хімічних елементів, що складають довоколишній світ, утворюють від 1 до 10 стабільних ізотопів. Вісім елементів, легших за уран ( $Z = 92$ ), стабільних або довгоіснуючих радіоактивних ізотопів не утворюють [1].

Властивості хімічних елементів визначаються особливостями будови електронних оболонок їх атомів, властивості ізотопів — будовою атомних ядер. Тому ізотопний склад зазвичай порівняно мало впливає на хімічні властивості речовин. Винятком є тільки ізотопи найлегшого елемента — водню, для якого відомі виразні ізотопні ефекти у вигляді залежності розміру елементарної комірки деяких сполук від ізотопного складу і рідкісніші явища ізотопічної морфотропії, тобто зміни симетрії хімічної сполуки під час заміщення  $H \rightarrow D$ , та часткове упорядкування цих ізотопів у структурах змішаних кристалів [1—3].

Для отримання характеристик перебігу різних геологічних процесів використовують відмінності ізотопного складу переважно легких елементів (вуглецю, кисню, сірки) в різних природних речовинах, зокрема в мінералах [4]. На ізотопні зсуви під час фізико-хімічних процесів впливає переважно різниця в масах їх атомів або різниця у відношенні заряд/маса іонів. Саме цим зумовлені кінетичні, термодинамічні, дифузійні та інші ізотопні ефекти.

Е.М. Галімов [5] відкрив ядерно-спіновий ізотопний ефект, що виникає через наявність у деяких ізотопів того ж самого елемента різниці в значенні ядерного спіну. На-

приклад, стабільні ізотопи вуглецю мають відповідно  $^{13}\text{C}$  спінін  $1/2$  і  $^{12}\text{C}$  спінін  $0$ . Імовірність деяких хімічних реакцій залежить, зокрема, від так званої надтонкої взаємодії — ядерного спіну і спіну електронів оболонки, яка в ізотопів з різними ядерними спінами відрізняється. Ядра, що мають нульовий і напівцілий спінін, по-різному взаємодіють із зовнішнім магнітним полем. Ефект був експериментально зафіксований і проявляється насамперед під час біологічних процесів.

Коливання ізотопного складу елементів унаслідок згаданих ефектів в абсолютному виразі є незначними навіть для легких атомів. Можливо, єдиним винятком, коли такі коливання перевищують у мінералах різних родовищ  $0,5\%$  вмісту елемента, є бор. Для інших атомів вони слабкіші. Наприклад, відносний вміст стабільних ізотопів вуглецю коливається в мінералах приблизно в таких межах:  $^{12}\text{C}$  — від  $98,91$  до  $98,87\%$ ; відповідно,  $^{13}\text{C}$  — від  $1,09$  до  $1,13\%$ . Однак застосування точних методів і еталонів, а також великомасштабних шкал дає змогу використовувати ці коливання для з'ясування процесів походження алмазів та інших мінералів.

Саме, можливо, зазвичай дуже малий розбіг коливань ізотопного складу природних об'єктів і залишив деякою мірою поза увагою сучасних дослідників імовірність існування у природі певних рідкісних ізотопів у дуже збагаченому, чистому і навіть надчистому стані.

Проте вже в середині ХХ ст. виявилась надзвичайна роль для розвитку цивілізації окремих ізотопів, ізотопного збагачення і отримання чистих і надчистих ізотопів. Ізотопна сировина потрібна для ядерної промисловості, стабільні ізотопи використовують для виробництва широкого спектра “мічених атомів”, зокрема ряду діагностичних і лікувальних медичних радіоактивних ізотопів [6]. Такі ізотопи отримують зазвичай із чистих стабільних ізотопів під час ядерних реакцій за допомогою реакторів і прискорювачів елементарних частинок.

Ізотопні спектральні “зсуви” в різних властивостях речовин можна використовувати для захисту грошей, документів, різноманітної інформації, створення і керування лазерними системами нових поколінь тощо. Чисті ізотопи — важливий матеріал для ядерно-фізичних й інших наукових досліджень, зокрема в науках про Землю.

З огляду на це можна прогнозувати, що в ХХІ ст. практичне застосування знайдуть більшість, якщо не всі стабільні ізотопи, включаючи рідкісні. Загальна кількість стабільних і довгоіснуючих радіоактивних ізотопів становить  $288$  [1].

**Ефект існування рідкісних ізотопів у природно-чистому стані.** Значене явище аномального природного збагачення на деякі рідкісні ізотопи зумовлене тим, що за радіоактивного розкладу похідні радіонукліди утворюють атоми, які можуть суттєво відрізнитись за хімічними властивостями від вихідних атомів, що зазнають розпаду. Якщо розкладаються атомні ядра в певних атомних переважно кристалічних структурах, то знову утворені атоми можуть “консервуватись” у цих структурах. Атоми, що знову утворюються, можуть належати як до елемента, що є у кристалі як поширений чи домішковий, так і до елемента, наявність якого у певній речовині є за межами найчутливіших аналітичних визначень. В останньому випадку новий елемент, що виникає через радіоактивний розпад, накопичується у вихідному кристалі у вигляді ізотопно чистого.

Первинна умова можливості накопичення в чистому вигляді рідкісних радіогенних стабільних ізотопів ( $C_{\text{пр}}$ ) у мінеральній матриці визначається кон-

центрацією вихідного радіоактивного нукліда ( $C_{pa}$ ), співвідношенням періоду його напіврозкладу ( $T_{1/2}$ ) і віком мінералу-хазяїна ( $t$ ) через вираз

$$C_{gr} = C_{pa} [\exp (\ln 2 \cdot t / T_{1/2}) - 1]. \quad (1)$$

Для визначення ділянки пошуків існування рідкісних ізотопів у природно-чистому стані встановлено мінімальний період піврозкладу радіоактивного атома, необхідний для накопичення радіогенного ізотопу в мінералі.

Мінімальний вік земної речовини становить приблизно 4,7 млрд років, вік Землі та інших планет — близько 4,5 млрд років [7].

Перші півмільярда років існування Землі отримали назву гадейської ери від давньогрецького “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 й переплавлена. Початок спокійнішої епохи існування Землі, коли тверді фази, хоча б частково, почали зберігатись геологічно тривалий час, відбивається через вік найдавніших порід Землі, який за сучасними даними становить 3,7—4,0 млрд років. Найдавніші руди, тобто природні утворення, що збагачені на певні компоненти і тому є сприятливими для їх вилучення, мають вік (3,0—3,4)10<sup>9</sup> років.

Таким чином, вік нуклідів, у тім числі радіоактивних, є більший за вік найдавніших мінералів на час, не менший 0,7 млрд років для гірських порід і 1,3 млрд років — для руд. Для оцінок можна прийняти, що найдавніші мінеральні кристалічні матриці не менш ніж на 10<sup>9</sup> років молодші за атоми, що складають їх.

Мінімальну концентрацію радіоактивного нукліда ( $C$ ), що є достатньою для його аналітичного визначення і вилучення через час  $t$  після утворення мінералу за період піврозкладу нукліду  $T_{1/2}$ , визначаємо через рівняння

$$C = 1/2^{t/T_{1/2}}. \quad (2)$$

З цього випливає, що навіть за 100-відсоткової вихідної концентрації через 1 млрд років на рівні, що перевищує 1 ppm, збережуться лише радіоактивні ядра з періодом піврозкладу, понад 50 млн років.

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

Для визначення можливого віку мінеральних матриць — схованок радіогенних ізотопів ( $t$  — у рівняннях (1) і (2)) — логічно скористатись даними щодо віку порід Українського щита. Вік найдавніших руд щита близько 3 млрд років. Отже, для оцінок як час існування найдавніших мінералів було прийнято 3 млрд років. Звичайно, для реальних прогнозів треба використовувати конкретні дані стосовно віку мінералів. За таких граничних умов проаналізовано сучасні дані щодо поширеності нуклідів [1, 8]. Аналіз сучасної бази даних щодо мінералів дав змогу прогнозувати сприйнятливіші мінеральні матриці для концентрації радіогенних ізотопів (табл. 1).

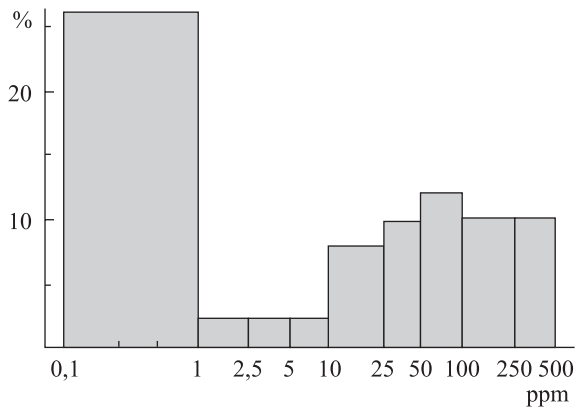
Усього з урахуванням існування більш ніж одного способу розпаду ядер встановлено 31 можливий випадок збереження в мінералах 30 радіогенних стабільних ізотопів у концентраціях, які можуть бути визначеними за допо-

Таблиця 1. Прогнозна оцінка збагачення мінералів на радіогенні ізотопи для віку мінералів 3 млрд років (за [8] зі змінами та доповненнями)

Вихідний ізотоп	Природна поширеність відносно атомної, %	Тип розпаду	Період піврозпаду, років	Ізотоп, що утворюється	Приблизний вміст у мінералі, %	Приклади можливих мінералів, збагачених на певний ізотоп
<sup>40</sup> K	<b>0,0117</b>	<b>B (89,28 %)</b>	<b>1,27 · 10<sup>9</sup></b>	<sup>40</sup> Ca	<b>0,0n</b>	Галогеніди, силікати калію
<sup>40</sup> K	<b>0,0117</b>	<b>EC (10,72 %)</b>	<b>1,27 · 10<sup>9</sup></b>	<sup>40</sup> Ar	<b>0,0n</b>	Те саме
<sup>48</sup> Ca	0,187	2B	5 · 10 <sup>19</sup>	<sup>48</sup> Ti	2 · 10 <sup>-11</sup>	Кальцит, інші карбонати
<sup>50</sup> V	0,25	B (17 %)	1,4 · 10 <sup>17</sup>	<sup>50</sup> Cr	5 · 10 <sup>-11</sup>	Оксиди ванадію, акміт
<sup>50</sup> V	0,25	<b>EC (83 %)</b>	1,4 · 10 <sup>17</sup>	<sup>50</sup> Ti	2,4 · 10 <sup>-10</sup>	Те саме
<sup>50</sup> Cr	0,25	2EC	1,8 · 10 <sup>17</sup>	<sup>50</sup> Ti	3,5 · 10 <sup>-8</sup>	Хроміт
<sup>87</sup> Rb	<b>27,835</b>	<b>B</b>	<b>4,88 · 10<sup>10</sup></b>	<sup>87</sup> Sr	<b>0,0n</b>	<b>Слюди, полуцит</b>
<sup>96</sup> Zr	2,8	2B	3,9 · 10 <sup>19</sup>	<sup>96</sup> Mo	1,5 · 10 <sup>-10</sup>	Циркон
<sup>100</sup> Mo	9,63	2B	2 · 10 <sup>19</sup>	<sup>100</sup> Ru	10 <sup>-9</sup>	Молібденіт
<sup>113</sup> Cd	12,22	B	9,3 · 10 <sup>15</sup>	<sup>113</sup> In	n · 10 <sup>-8</sup>	Сфалерит
<sup>115</sup> In	95,71	B	4,41 · 10 <sup>14</sup>	<sup>115</sup> Sn	4,5 · 10 <sup>-6</sup>	Рідкісні мінерали індію, каситерит
<sup>123</sup> Te	0,908	EC	>10 <sup>13</sup>	<sup>123</sup> Sb	<8 · 10 <sup>-5</sup>	Телуриди
<sup>138</sup> La	<b>0,0902</b>	<b>EC (66,4 %)</b>	<b>1,05 · 10<sup>11</sup></b>	<sup>138</sup> Ba	<b>7,5 · 10<sup>-4</sup></b>	<b>Ксенотим</b>
<sup>148+138</sup> La	0,0902	B (33,6 %)	1,05 · 10 <sup>11</sup>	<sup>138</sup> Ce	5 · 10 <sup>-4</sup>	Те саме
<sup>142</sup> Ce	11,08	2B	≥5 · 10 <sup>16</sup>	<sup>142</sup> Nd	10 <sup>-9</sup>	” ”
<sup>144</sup> Nd	23,8	A	2,29 · 10 <sup>15</sup>	<sup>140</sup> Ce	10 <sup>-6</sup>	” ”
<sup>147</sup> Sm	15	A	1,06 · 10 <sup>11</sup>	<sup>143</sup> Nd	10 <sup>-3</sup>	” ”
<sup>148</sup> Sm	11,3	A	7 · 10 <sup>15</sup>	<sup>144</sup> Nd	10 <sup>-6</sup>	” ”
<sup>149</sup> Sm	13,8	A	≥2 · 10 <sup>15</sup>	<sup>145</sup> Nd	10 <sup>-6</sup>	” ”
<sup>152</sup> Gd	0,2	A	1,08 · 10 <sup>14</sup>	<sup>148</sup> Sm	10 <sup>-7</sup>	” ”
<sup>174</sup> Hf	0,162	A	2 · 10 <sup>15</sup>	<sup>170</sup> Yb	10 <sup>-7</sup>	Циркон
<sup>176</sup> Lu	<b>2,59</b>	<b>B</b>	<b>3,7 · 10<sup>10</sup></b>	<sup>176</sup> Hf	<b>10<sup>-3</sup></b>	<b>Ксенотим</b>
<sup>180</sup> Ta	0,012	EC	>1,2 · 10 <sup>15</sup>	<sup>180</sup> Hf	10 <sup>-8</sup>	Танталіт, колумбіт, мінерали групи пірохлору
<sup>184</sup> W	30,642	A	>3 · 10 <sup>17</sup>	<sup>180</sup> Hf	10 <sup>-7</sup>	Вольфраміт
<sup>186</sup> Os	1,58	A	2 · 10 <sup>15</sup>	<sup>182</sup> W	10 <sup>-7</sup>	Осмірид
<sup>187</sup> Re	<b>62,6</b>	<b>B</b>	<b>4,12 · 10<sup>10</sup></b>	<sup>187</sup> Os	<b>10<sup>-4</sup></b>	<b>Молібденіт</b>
<sup>187</sup> Re	62,6 (<1 × 10 <sup>-4</sup> %)	A	3 · 10 <sup>10</sup>	<sup>183</sup> Ta	10 <sup>-9</sup>	Те саме
<sup>190</sup> Pt	<b>0,01</b>	A	<b>6,5 · 10<sup>11</sup></b>	<sup>186</sup> Os	<b>10<sup>-4</sup></b>	<b>Платина</b>
<sup>232</sup> Th	~100	<b>Ланцюжок розпаду</b>	<b>1,40 · 10<sup>10</sup></b>	<sup>208</sup> Pb	<b>0,01</b>	<b>Торит, торіаніт, монацит</b>
<sup>235</sup> U	0,72	Те саме	7,04 · 10 <sup>8</sup>	<sup>207</sup> Pb	1,7 · 10 <sup>-3</sup>	Уранініт, інші мінерали урану
<sup>238</sup> U	99,275	Те саме	4,47 · 10 <sup>9</sup>	<sup>206</sup> Pb	0,037	Те саме

Примітки: *типу розпаду*: А — α-розпад; В — β-розпад; 2В — подвійний β-розпад; EC — захоплення електрона. Жирним шрифтом позначено, що дані можуть бути перевірені сучасними аналітичними методами; жирним курсивом — установлені чи заплановані дані для перевірки в рудах родовищ Українського щита; звичайним шрифтом — ізотопне збагачення з можливим утворенням чистих ізотопів у концентраціях, що є за межами чутливості сучасних звичайних методик; закреслені дані — ізотопне збагачення, але з унеможливленням утворення чистих ізотопів.

**Рис. 1.** Гістограма розподілу вмісту ренію в молібденітах України ( $n = 77$ )



могою сучасних аналітичних методів. Дані табл. 1 демонструють лише принципову можливість утворення у такий спосіб чистих і надчистих рідкісних ізотопів. Ступінь чистоти ізотопу при цьому залежить від геохімічних, кристалохімічних (особливості атомної структури) і кристалічних (особливості реальних кристалів) чинників.

Геохімічним чинником є рівень концентрації в мінералоутворювальному середовищі елемента, до якого належить радіогенний ізотоп, і можливість його зв'язування у твердій фазі за умов кристалізації мінералу з радіоактивним ізотопом.

До кристалохімічних чинників слід зарахувати можливість входження атомів елемента, до якого належить радіогенний ізотоп, у кристалічну структуру мінералу. Структура мінералу, особливості реальних кристалів і геохімічні особливості пізніших процесів, що приводять до зміни мінералу, регулюють можливість винесення з кристалів радіогенного ізотопу.

Розглянемо це на конкретному, найбільш вивченому і найяскравішому прикладі осмію-187.

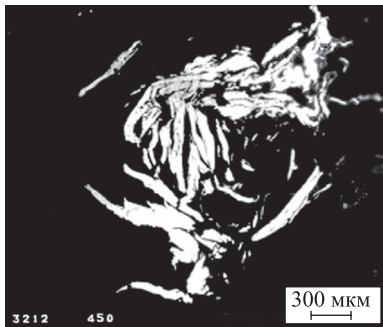
**Природно-чистий осмій-187.** У природній суміші ізотопів осмію вміст  $^{187}\text{Os}$  визначається у 1,64 [4] або 1,96 % [1]. Цей ізотоп дуже повільно утворюється внаслідок  $\beta$ -розпаду  $^{187}\text{Re}$  ( $T_{1/2} = 4,12 \cdot 10^{10}$  років) (табл. 1), але в мінералах, що мають геологічно значний вік або характеризуються високим вмістом ренію,  $^{187}\text{Os}$  може накопичуватись у відносно значних кількостях.

Об'єктивно існування природно-чистого радіогенного осмію-187 не є новим фактом. Слабка  $\beta$ -активність ренію визначена понад 60 років тому [9], а ізотопне збагачення  $^{187}\text{Os}$  Re-вмісних молібденітів — 50 років тому [10]. Чистий осмій-187 у ренієвих рудах Джекказганського родовища вивчали казахстанські вчені [11]. На жаль, на ці публікації не звернули належної уваги дослідники, зокрема в Україні, і роботи із встановлення тут руд, збагачених на  $^{187}\text{Os}$ , виконані методично незалежно через виникнення інтересу до цього ізотопу. Коротка історія цих досліджень, включаючи подолання геологічних і аналітичних труднощів, викладена у статті [12].

Були досліджені чинники, що визначають концентрацію і чистоту  $^{187}\text{Os}$  в молібденіті. Концентрація  $^{187}\text{Os}$  в молібденіті визначається рівнянням (1), тобто вона збільшується з ростом концентрації ренію в зразку і віку мінералу (за умови збереження осмію в кристалах).

В Україні є близько 100 проявів молібденіту, переважно в породах Українського щита. На рис. 1 помітні два максимуми: перший, біля нульового вмісту, відображає більш високотемпературні прояви в гранітах і гнейсах різних регіонів; другий, близько 100 ppm, — середньотемпературні гідротермальні прояви в граніт-зеленокам'яних структурах. Між ними — вміст ренію в молібденітах проявів Криворіжжя, лужних порід Приазов'я та північного заходу щита.

Найперспективнішим носієм ізотопно чистого осмію-187 виявився реній-вмісний молібденіт родовищ і проявів у метаморфічних породах граніт-



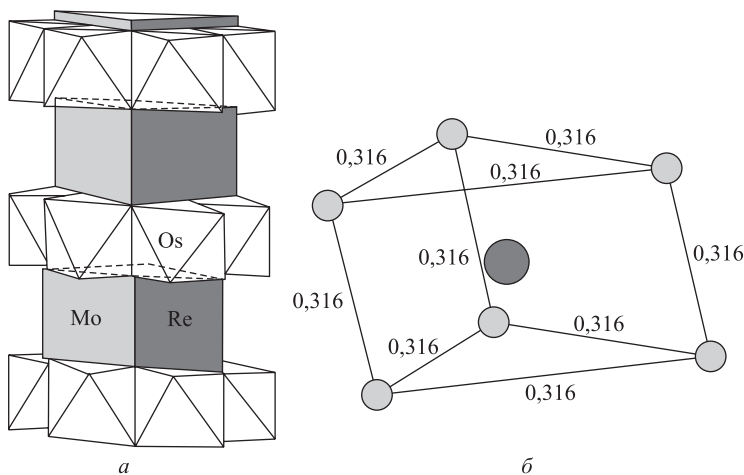
**Рис. 2.** Лусочки ренійвмісного молібденіту (біле) у прожилковому кварці (чорне). Аншліф, сканувальний електронний мікроскоп-мікроаналізатор, режим пружно відбитих електронів

зеленокам'яної формації віком близько 3,1 млрд років. Цей вік підтверджено реній-осмієвими визначеннями, виконаними ядерно-фізичними методами в межах нашої роботи. Середній вміст ренію в молібденіті досліджуваного прояву оцінено на основі 30 аналізів у 180 ppm.

Молібденітові кристали (рис. 2) тяжіють до кварцових прожилків, здебільшого до їх екзо- і ендоконтактів із вмісними зміненими апофеузивними метаморфічними породами.

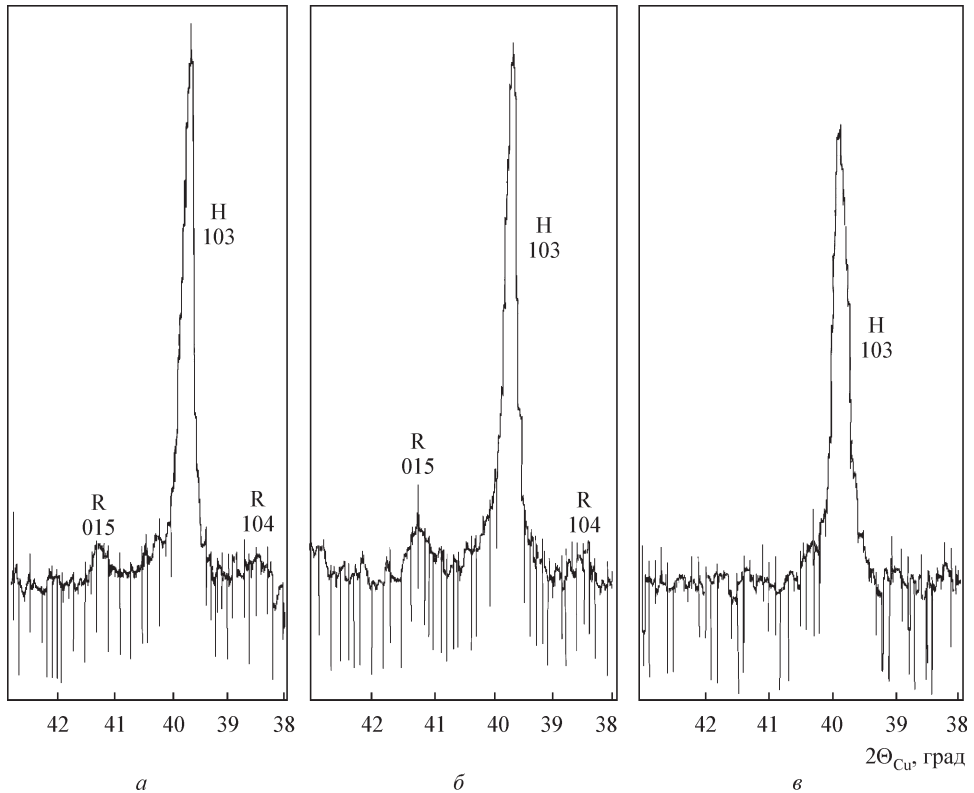
Кристалічна структура молібденіту, що зображена у вигляді поліедрів сірки, у центрі яких розміщені атоми молібдену (рис. 3), характеризується шаруватим мотивом, в якому шари призм ( $\text{MoS}_6$ ) чергуються із шарами “порожніх” S-октаєдрів. Зв'язок між атомами сірки, що належать до двох сусідніх шарів, — слабкий (вандерваальсові сили) і допускає різні способи чергування шарів, що зумовлює дуже велику кількість політипів, які у більшості реалізуються лише у штучних сполуках.

Природний молібденіт належить до двох структурних політипів: двошарового гексагонального (2H) та тришарового ромбоєдричного (3R). В літературі є суперечливі дані щодо зв'язку політипного стану і вмісту ренію в молібденіті. В публікації Ф.В. Чухрова зі співавторами [14] на основі численних вимірювань такий зв'язок взагалі заперечується. На наш погляд, ситуація повністю роз'яснюється в огляді [15]: така залежність беззаперечно існує для родовищ певного генетичного типу і наближається до лінійної в межах одного родовища. Для всієї різноманітності родовищ вплив сукупності інших чинників стає потужнішим, і ця залежність у чистому вигляді не простежується.



**Рис. 3.** Поліедричне зображення атомної структури молібденіту:

*a* — загальний вигляд структури молібденіту в катіонно-сірчанних поліедрах, за даними [13]; позначками елементів показано розміщення атомів молібдену та ймовірне розміщення атомів ренію і радіогенного осмію-187; *б* — призматичне оточення атома молібдену (великий кружечок) атомами сірки (менші за розмірами кружечки) в структурі молібденіту (числа — міжатомна відстань, нм)



**Рис. 4.** Ділянки дифрактограм молибденітів з руд Кальмакирського родовища з різним вмістом ренію:

*a* — “Кальмакир-1”, вміст ренію 590 ppm; співвідношення модифікацій 3R : 2H ~ 1 : 9; *б* — “Кальмакир-2”, вміст ренію 610 ppm; співвідношення модифікацій 3R : 2H ~ 1 : 9; *в* — “Кальмакир-3”, вміст ренію 20 ppm; співвідношення модифікацій 3R : 2H << 1 : 10. Рентгенограми зняті В.С. Мельниковим і О.С. Гречанівською. Позначено модифікації й індекси плоских сіток. Вміст ренію визначено на електронному мікрозонді В.М. Верещакою, прилад Camebax — SX-50, кристальний детектор, середнє з 10 визначень розфокусованим пучком з площі приблизно 100 нм<sup>2</sup>

Ми вивчили методом порошкової дифрактометрії структурний стан зразків молибденіту з Кальмакирського родовища (Алмалик, Узбекистан), що були люб’язно надані нам проф. С.Т. Бадаловим (рис. 4).

Так само за методом Дебая з візуальною оцінкою інтенсивностей ліній визначили співвідношення модифікацій у молибденітах зі зразків прояву в граніт-зеленокам’яній структурі Українського щита (табл. 2).

Як доводять автори [15], 3R-модифікація є придатнішою для входження структурних домішок і тому характерна для збагачених ренієм молибденітів.

Політипія молибденіту набуває практичного значення також через залежність від неї флотаційної здатності мінералу й інших його технологічних властивостей [15].

Отже, отримані дані щодо віку молибденіту і вмісту в ньому ренію були достатніми для прогнозування значного вмісту <sup>187</sup>Os в мінералі, але потребували підтвердження прямими аналітичними визначеннями. Ще більшою мірою це стосувалось визначення ізотопної чистоти нукліда.

Найпридатнішим методом аналізу на <sup>187</sup>Os для наших умов виявився метод γ-активаційного аналізу [16—18]. Цей метод ґрунтується на збудженні високо-

енергетичними гамма-квантами ядерних реакцій та визначенні концентрацій певних нуклідів за вимірюванням концентрацій вторинних радіонуклідів. Для здійснення ядерних реакцій було використано потужнострумове лінійне прискорювачі електронів ННЦ “Харківський фізико-технічний інститут”.

Метод є універсальним щодо хімічної форми перебування досліджуваних елементів. Відрізняється вибірковістю відносно визначеного нукліда та не-деструктивністю. Висока проникність гамма-променів дає змогу аналізувати проби великої маси, що важливо за нерівномірного розподілу компонента в пробі та запобігає втраті молібденіту за тонкого подрібнення на стадії випробування.

Для визначення всіх компонентів були підібрані і здійснені відповідні ядерні реакції типу  $(\gamma, n)$  або  $(\gamma, 2n)$  [17, 18].

Хибою гамма-активаційних методик є їх відносна невисока чутливість і точність. Чутливість визначення  $^{187}\text{Os}$  в молібденіті становила близько 0,5 г/т за точності вимірювання вищих концентрацій — 0,1 г/т.

Коливання вмісту осмію-187 у зазначених молібденітах від ~2 до 28 ppm.

Для достовірного визначення ізотопної чистоти  $^{187}\text{Os}$  безпосередньо в рудах послідовно залучали низку методик. Історія цього дослідження стисло подана в статті [12]. Ізотопну чистоту  $^{187}\text{Os}$  в молібденіті ( $\Delta$ ) точно визначали через концентрацію одного з нерадіогенних ізотопів ( $^{190}\text{Os}$ ) за загальним виразом

$$\Delta = n_{187} / (n_{187} + \sum n_i) = n_{187} / (n_{187} + n_{190} / N_{190}^*), \quad (3)$$

де  $n$  — визначені ізотопні концентрації;  $\sum n_i$  — визначена сума ізотопів осмію, крім  $^{187}\text{Os}$ ;  $N_{190}^*$  — відносна ізотопна концентрація  $^{190}\text{Os}$ , нормована на суму ізотопів осмію без урахування  $^{187}\text{Os}$ .

Ізотоп  $^{190}\text{Os}$  зазвичай використовують для нейтронно-активаційного аналізу на осмій з великою чутливістю, точністю та 100%-ю вибірковістю. Цей метод добре зарекомендував себе для аналізу на благородні метали різних руд, гірських порід і мінералів [19]. Зрозуміло, що у разі утворення відносно дуже високих концентрацій майже чистого радіогенного осмію-187 метод можна використовувати лише для визначення суми нерадіогенних стабільних ізотопів осмію, співвідношення між якими лишаються сталими. Осмій-190 визначають за реакцією  $^{190}\text{Os} (n, \gamma)^{191}\text{Os}$ , що здійснюється на ядерних реакторах. За нашим проханням, Г.М. Колесов і Д.Ю. Сапожников (Інститут геохімії і аналітичної хімії ім. В.І. Вернадського РАН, Москва) з використанням мікрохіміч-

Таблиця 2. Вміст ренію та структурний стан молібденітів у пров'язі в граніт-зеленокам'яній структурі Українського щита

Характеристика проби	Вміст ренію, г/т	Частка 3R-модифікації, %
Сумарна мономінеральна фракція із св.12 (450+353,5+236,8 м) *	450	35
Мономінеральна фракція, св.16, пл.130 м	80	0
Флотаційний концентрат, св.19:		
пл. 270,7—271,4 м	192	15
пл. 343,1—344 м	130	<5
пл. 342,2—343,1 м	157	15

\* Вміст ренію визначено мас-спектрометричним методом з іншої наважки. В інших зразках — гамма-активаційним методом.



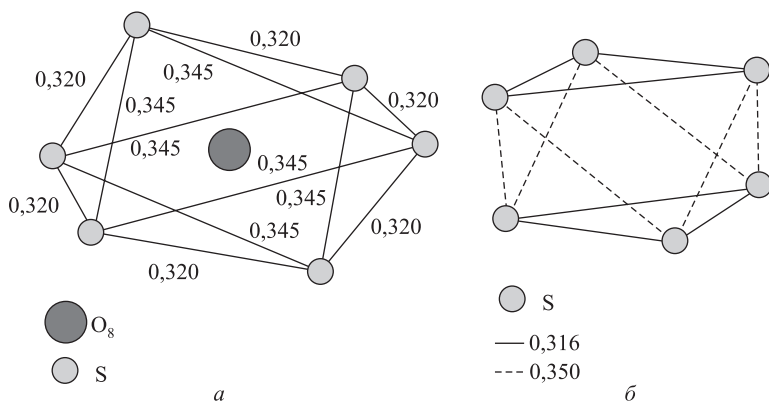


Рис. 5. Порівняння будови октаедрів сірки навколо атома осмію в  $\text{OsS}_6$  (а) і «порожнього» октаедра структури молібденіту (б)

ного методу концентрування визначили нерадіогенний осмії  $^{190}\text{Os}$ , вміст якого вимірювали з чутливістю  $10^{-9}\%$  (0,01 ppb масової частки) [16] і з похибкою 12% відносно частки. Реально це виглядало так: у серії зразків молібденіту і молібденітових концентратів гамма-активаційним методом визначали вміст  $^{187}\text{Os}$ . Високий його вміст підтверджено мас-спектрометричним і чутливим хімічним методами. В частині тих самих зразків, а також у фракціях інших сульфідів були визначені платиноїди, зокрема нерадіогенний осмії за  $^{190}\text{Os}$ . За виразом (3) розрахували чистоту  $^{187}\text{Os}$  у молібденіті з української руди, яка виявилась рекордною: вищою за 99,99% у штучно відібраних фракціях і 99,96% у концентраті, що містив 70,7%  $\text{MoS}_2$ .

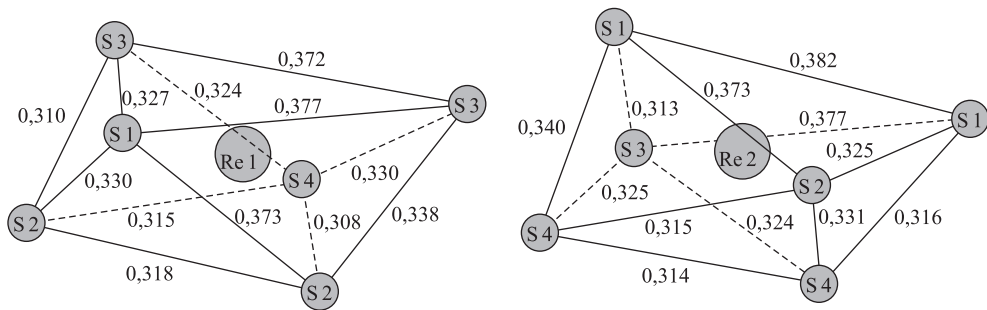
Спільне вихідне входження атомів ренію і молібдену в структуру молібденіту впливає швидше за все з геохімічних, ніж з кристалохімічних причин. Воно може відбуватись через близькість конфігурацій іонів цих металів у розчинах (наприклад, шестивалентні іони  $\text{Mo}$  і  $\text{Re}$  у відповідних розчинах мають однакове восьмиразове благородногазове електронне оточення), близькість розмірів іонів і через одночасне їх випадіння із середньотемпературних гідротерм.

Як показало порівняння структур дисульфідів ренію і молібдену [20], координаційні аніонні поліедри навколо атомів  $\text{Mo}$  в молібденіті і  $\text{Re}$  в реніїті  $\text{ReS}_2$  суттєво розрізняються.

Структура молібденіту може бути представлена чергуванням шарів з правильних  $\text{MoS}_6$  призм і «порожніх» октаедрів (рис. 5, б).

Атоми молібдену в структурі розташовані в центрі правильної тригональної призми, вершини якої утворюють атоми сірки. Всі ребра призми рівні між собою і дорівнюють 0,316 нм (див. рис. 3, б). Відстань між центрами атомів молібдену і сірки із найближчого оточення становить 0,2413 нм. У структурі дисульфиду ренію [21] координаційні поліедри сірки навколо атомів  $\text{Re}$  є дуже спотвореними октаедрами (рис. 6).

Міжатомні відстані для сусідніх атомів сірки здебільшого мають значення, що характерні для іонної сірки (0,340–0,350 нм). Тільки три S—S ребра з 12 у кожному октаедрі мають довжину, що не перевищує довжину S—S ребра тригональної призми  $\text{MoS}_6$  структури молібденіту. В координаційній призмі молібденіту всі  $\text{Mo}$ —S відстані дорівнюють 0,241 нм. У структурі  $\text{ReS}_2$  в октаедрах навкруги атомів ренію ці відстані помітно варіюють: від 0,231 до 0,238 нм.



**Рис. 6.**  $\text{ReS}_6$ -октаедри структури дисульфіду ренію. Найближче оточення двох різновидів атомів ренію чотирма різновидами атомів сірки в позначеннях статті [21] (цифри — між-атомні відстані, нм)

Отже, ізоморфізм атомів молібдену і ренію в молібденіті, ймовірно, не може бути досконалим. Вхідження атому ренію в позицію молібдену має створювати певний дефект. Концентрація таких дефектів не може бути надто високою, що і обмежує масштаби заміщення. Це підтверджується даними мікрозондового дослідження молібденіту із високим вмістом ренію [22]. За концентрації ренію вище приблизно 0,5 % спостерігається виділення в молібденіті нової фази, збагаченої на реній. Це свідчить про граничну об’ємну концентрацію ренієвих дефектів у молібденіті порядку  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Координаційний поліедр (октаедр) атомів сірки навколо Os в  $\text{OsS}_2$  [20] також суттєво відрізняється від тригональної призми навколо атома Mo в молібденіті, що заперечує ізоморфізм Os  $\rightarrow$  Mo в цій структурі.

Таким чином, не існує кристалохімічних причин для входження атомів осмію в структуру молібденіту. Немає і геохімічних чинників потрапляння осмію в молібденітові кристали, насамперед через дуже низьку поширеність цього елемента, зазвичай він найрідкісніший з платиноїдів. Комбінуючи дані щодо поширеності платиноїдів різних типів у рудах і метеоритах [4, 23], можна дійти висновку, що осмію в 50—400 разів рідкісніший елемент за платину. В досліджених зразках співвідношення вмісту платини і нерадіогенного стронцію становить кілька сотень для концентратів і тисячі — десятки тисяч для молібденітових монофракцій.

Водночас  $\text{OsS}_6$ -октаедр структури дисульфіду осмію дуже близький за конфігурацією до “порожнього” октаедра структури молібденіту [20] (див. рис. 5).

Якщо атом осмію внаслідок віддачі, термальної дії або інших причин потрапляє до простору “порожніх” октаедрів структури молібденіту, його фіксація тут є кристалохімічно ймовірнішою, ніж у просторі молібденових призм. Отже, аналіз геометрії найближчого оточення катіонів у структурі молібденіту дає змогу припустити реалізацію ситуації, зображеної на рис. 3, коли внаслідок  $\beta$ -розпаду атома  $^{187}\text{Re}$  утворюється атом  $^{187}\text{Os}$ , що закріплюється у “порожньому” октаедрі з утворенням “порожньої призми” на місці колишнього атома ренію.

Подібний механізм дає змогу пояснити факт закріплення радіогенного атома  $^{187}\text{Os}$  в структурі молібденіту, що був установлений ще Луком і Аллегром [24], а також втрачання в деяких молібденітах за різних вторинних змін до 60 % ренію при збереженні радіогенного осмію. Надмірно високі вмісти  $^{187}\text{Os}$  відносно ренію спостерігали приблизно в 15 % випадків з кількох десятків досліджених нами зразків з родовищ і рудопроявів Українського щита.

Таким чином, у разі накопичення радіогенного  $^{187}\text{Os}$  в молібденіті реалізувалось декілька сприятливих чинників: через рідкісність і геохімічну відміну від головних компонентів мінералу первинний осмій потрапив у склад його кристалів у дуже невеликій кількості, а радіогенний ізотоп “мав змогу” міцно закріпитись у структурі мінералу, що і сприяло його накопиченню протягом геологічно тривалого часу, причому в дуже чистому стані.

**Перспективи і мета відкриття природно-чистих рідкісних ізотопів.** Як прогнозовано вище (див. табл. 1 і коментарі до неї), є реальні сподівання на відкриття інших рідкісних природно-чистих ізотопів. Ці прогнози реалізуються. Іншим природно-чистим рідкісним ізотопом, установленим нами (А.А. Вальтер, Г.К. Єршоменко, О.А. Андрєєв, М.П. Дикий, Ю.В. Ляшко, А.І. Писанський) в Україні, є  $^{87}\text{Sr}$ , який утворюється за розпадом  $^{87}\text{Rb}(\beta)^{87}\text{Sr}$  з півперіодом  $4,88 \cdot 10^{10}$  років. Мінералом-концентратором цього ізотопу є збагачений на рубідій біотит Новостанковатського рідкіснолужного родовища віком 2,1—2,3 млрд років. Ізотопна чистота  $^{87}\text{Sr}$  у біотиті визначена в 94,2 % за звичайної поширеності цього ізотопу 7 %. Вміст  $^{87}\text{Sr}$  у біотиті родовища — в середньому 100 ppm. Детальні матеріали цієї роботи готуються до друку.

На черзі — перевірка прогнозу можливості існування в мінералах Українського щита чистого  $^{176}\text{Hf}$ , що має природну поширеність 5,26 % і утворюється через  $\beta$ -розпад  $^{176}\text{Lu}$  з періодом піврозпаду  $3,75 \cdot 10^{10}$  років.

Як згадувалось у вступі до цієї статті, рідкісні радіогенні ізотопи, що накопичуються у чистому стані, можуть мати важливе практичне застосування.

Ажіотажний попит на осмій-187 у 1993—1995 рр. згодом пояснювався закупівлею чистого ізотопу природного походження, ймовірно, з казахстанської сировини за ціною трохи нижчою від ціни на штучний ізотоп, але значно вищою, ніж собівартість видобутку. Передбачалася [23] наявність у тепловій ділянці поглинання нейтронів одного чи групи резонансів з від'ємною енергією, близькою до енергії зв'язку нейтрона. Підтвердження використання такого ефекту бракує.

У публікації [25] запропоновано реальний спосіб використання чистого осмію-187 з гуманною метою — виробництво терапевтичного ізотопу  $^{186}\text{Re}$ . Останній може транспортувати до пухлини біологічно активні молекули і, закріпившись на злоякісному новоутворенні, сприяти встановленню його локалізації і руйнуванню через  $\gamma$ -випромінювання. Передбачається виробляти радіоактивний реній за реакцією  $^{187}\text{Os}(\gamma, p)^{186}\text{Re}$ . Чистота вихідної сировини є при цьому фактором сприяння отриманню чистого лікувального ізотопу, що визначатиме його чистоту й ефективність дії.

Найреальнішим способом використання інших чистих ізотопів є також медичне застосування. Коло терапевтичних ізотопів уже досить широке [6],

Таблиця 3. Порівняльна оцінка вартості (дол. США за 1 г) і чистоти ізотопів (цифри у дужках, %)

Осмій-187		Стронцій-87		Гафній-176	
Ок-Ридж (70,4)	Україна (99,99)	Ок-Ридж (91,26)	Україна (96,4±2,6)	Ок-Ридж (77,49)	Україна (>90) ***
$173,57 \cdot 10^3 *$	15 **	$20,6 \cdot 10^3 *$	10 **	$138,56 \cdot 10^3 *$	15 **

\* Штучні, за [26]. \*\* Природні, наші дані. \*\*\* Наш прогноз. Вартість природних ізотопів оцінено без урахування капітальних витрат на освоєння родовищ. Передбачається, що ці витрати компенсуються прибутком від видобутку основної сировини: молібдену, ренію, рідкісних лугів, танталу, будівельної сировини.

і дослідження фізиків-ядерників спрямовані на одержання нових ефективних ізотопних засобів боротьби з найтяжчими захворюваннями.

Перспектива практичного використання чистих ізотопів, прогнозована низька собівартість їх видобутку (табл. 3) за значних ресурсів (сотні кілограмів — перші тонни) дають змогу говорити про наявність в Україні нового типу корисних копалин — моноізотопної сировини.

*Автор вдячний М.П. Дикому, А.М. Довбні, В.Ю. Сторіжко за обговорення і поради з проблем чистих ізотопів, А.М. Берлізову — за поради на початковому етапі роботи, А.І. Писанському — за допомогу під час підготовки статті.*

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Parrington J. R., Knox H. D., Breneman S.L. et al. (revised by E.M. Baum, H.D. Knox, T.R. Miller) // Nuclides and Isotopes: 16<sup>th</sup> ed. — New York: Lockheed Martion Corporation, 2002
2. Коган В.С. Изотопические эффекты в структурных свойствах твердых тел // УФН. — 1962. — **78**, вып. 4. — С. 580—617.
3. Нозик З. Изотопное замещение и кристаллическая структура // Геохимия. — 1974. — № 11. — С. 1633—1640.
4. Соботович Э.В., Бартницкий Е.Н., Цьонь О.В., Кононенко Л.В. Справочник по изотопной геохимии. — М.: Энергоиздат, 1982. — 241 с.
5. Галимов Э.М. Ядерно-спиновый изотопный эффект — новый тип изотопного эффекта // Геохимия. — 1979. — № 2. — С. 274—284.
6. Sublet J-Ch., Noy R.C. Nuclear Data for production of Therapeutic Radionuclides. — Vienna, Austria: IAEA. INDC, 2004. — 45 p.
7. Рудник В.А., Соботович Э.В. Ранняя история Земли. — М.: Недра, 1984. — 349 с.
8. 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. Ser. Nuclear Physics Investigations (45). — 2005. — N 6. — P. 142—145.
9. Nalderet S.N., Libby W.F. Natural Radioactivity of Rhenium // Phys. Rev. — 1948. — **73**, N 5. — P. 487—493.
10. Merz E., Herr W.F. Determination of <sup>187</sup>Os enrichment in Molybdenites by Neutron Activation // Microdetermination of Isotopic Abundance by Neutron Activation. Progress in Nuclear Energy. Ser. IX. Analytical Chemistry. — 1959. — **1**. — P. 137—144.
11. Калинин С.К., Файн Э.Е., Егизбаева К.Е. Стабильный изотоп осмий-187. — Алма-Ата: Наука КазССР, 1975. — 93 с.
12. Вальтер А.А., Залюбовський І.І., Сторіжко В.Ю. та ін. Здобутки в Україні в новому напрямку на межі ядерної фізики та наук про Землю // Вісн. Харк. ун-ту. Сер. Ядра, частинки, поля. — 2008. — № 794, вип. 1 (37). — С. 21—31.
13. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. — М.: Недра, 1976. — 293 с.
14. Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Єрмилова Л.П. и др. Политипы молибденита и их нахождение в рудах // Геология руд. м-ний. — 1968. — **10**, № 2. — С. 12—26.
15. Изотико В.М., Петров С.В., Пиениччинова В.П., Шукарев А.В. О типоморфных и технологических особенностях молибденита // Зап. Всерос. минерал. об-ва. — 1997. — Ч. 126, № 2. — С. 52—62.
16. Кузнецов Р.А. Активационный анализ. — М.: Атомиздат, 1974. — 344 с.
17. Дикий Н.П., Довбня А.Н., Вальтер А.А. и др. Гамма-активационный анализ благородных металлов в рудах // Минерал. журн. — 1995. — **17**, № 6. — С. 85—89.
18. Дикий Н.П., Довбня А.Н., Боровлев В.И. и др. Гамма-активационный анализ <sup>187</sup>Os в молибденитах // Вopr. атом. науки и техники. Сер. Ядерно-физ. исследования. — 1999. — **3**, № 1. — С. 64—65.
19. Kolesov G.M., Sapozhnikov D.Yu. Neutron Activation Determination of Platinum Metals, Silver and Gold with Using of Microfire Assay Concentration // Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology 1997: Com Tangsband. Herausgeber: Gunther W., Gunz H., Wulf G. — Heinrich Heine Universitat Düsseldorf, 1997. — P. 80.
20. Вальтер А.А., Писанский А.И., Подберезская Н.В. Кристаллохимический фактор прочности удержания радиогенного <sup>187</sup>Os в структуре рениеносных молибденитов // Доп. НАН України. — 2007. — № 12. — С. 107—110.

21. Murrey H.H., Kelty S.P., Chianelli R.R. Structure of Rhenium Disulfide // Inorg. Chem. — 1994. — **33**. — P. 4418—4420.
22. Туресебеков А.Х. Высокородистый молибденит // Новые данные о минералах Узбекистана. — Ташкент: Фан, 1989. — С. 44—46.
23. Кабри Л.Дж., Налдретт Ф.Дж. Природа распределения и концентрации элементов платиновой группы в различных геологических средах // 27-й геол. конгр. Минералогия. Секц. С.10. Доклады. Т. 10. — М.: Недра, 1984. — С. 10—27.
24. Ворона П.Н., Вертепный В.П., Кальченко А.И. и др. Исследование взаимодействия медленных нейтронов с радиогенным изотопом  $^{187}\text{Os}$  // Стабильный изотоп осмий-187 в научных исследованиях. — Алма-Ата: Наука КазССР, 1984. — С. 14—22.
25. 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. — **61**. — P. 291—296.
26. Дикий Н.П., Довбня А.Н., Ляшко Ю.В. и др. Производство рения-186,188 посредством фотоядерных реакций на осмии // Тез. докл. VI конф. по физике высоких энергий, ядерной физике и ускорителям. г. Харьков, 25—29 февр. 2008 г. — Харьков: ННЦ ХФТИ НАН Украины, 2008. — С. 47.
27. Electromagnetically Separated (EM) Stable Isotope Prices. — Oak Ridge Nat. Lab., USA, 2005. — 5 p.

Надійшла 22.06.2010

A.A. Valter

#### MINERALOGICAL ASPECT OF EXISTENCE OF USUALLY RARE ISOTOPES IN NATURAL PURE STATES

All the possible cases of accumulation of rare isotopes in a pure state in the mineral matrices through natural radioactive transformations are derived. The conditions of this effect, the most striking example of such accumulation (osmium-187 isotope in rhenium-bearing molybdenites with isotope purity of more than 99.99%) and practical significance of this effect are described.

A.A. Вальтер

#### МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ СУЩЕСТВОВАНИЯ ОБЫЧНО РЕДКИХ ИЗОТОПОВ В ПРИРОДНО-ЧИСТОМ СОСТОЯНИИ

Выведены все возможные случаи накопления в минеральных матрицах вследствие природных радиоактивных превращений редких изотопов в чистом состоянии. Рассмотрены условия проявления этого эффекта, самый яркий пример такого накопления (осмий-187 в ренийсодержащих молибденитах с изотопной чистотой более 99,99 %) и практическое значение этого эффекта.