ДОПОВІДІ
НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

3 • 2015

ФІЗИКА

УДК 621.039+549.6

А. А. Вальтер, Н. П. Дикий,
член-корреспондент НАН Украины **А. Н. Довбня,**
Г. К. Еременко, Ю. В. Ляшко,
академик НАН Украины **В. Е. Сторижко**

Ядерно-физическое датирование образования урановых руд месторождения Ханнешин (Афганистан) по минералу уикситу

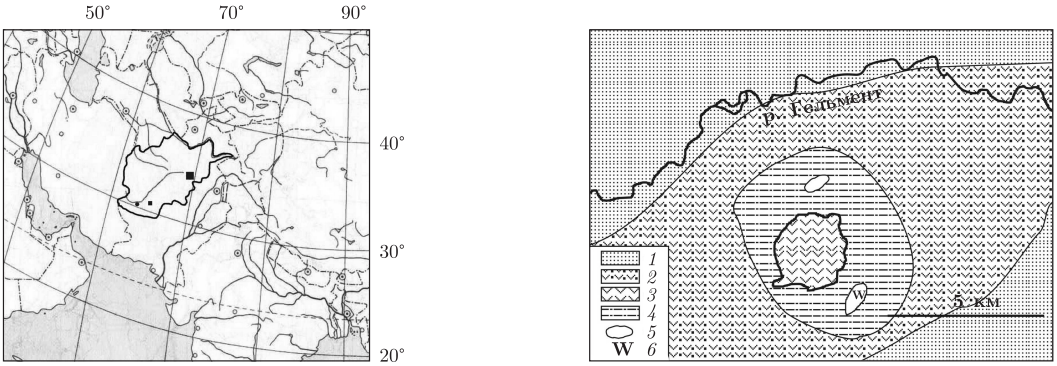
Получение с большой статистикой измерений гамма-спектров минерала уиксита $(K_2(UO_2)_2(Si_5O_{13}) \cdot 3H_2O)$ *из месторождения Ханнешин в южном Афганистане и их интерпретация, выполненная с учетом новейших данных об относительной активности радиоактивных нуклидов семейств* ^{235}U *и* ^{238}U*, позволили определить отклонение от радиоактивного равновесия в изученном минерале. Особенности геологической и географической позиции изученного образца позволили сопоставить отклонения от радиоактивного равновесия с возрастом кристаллизации минерала, определенным таким образом как 273 (+65; −41) тыс. лет. Полученные данные подтверждают тенденцию увеличения рудного потенциала урановых месторождений Альпийско-Гималайского пояса с уменьшением их возраста и с запада на восток, что может иметь большое значение для науки и практики.*

В работах [1, 2] прямым недеструктивным ядерно-физическим методом исследовались случаи отклонения от радиоактивного равновесия минералов геологически древних урановых руд. Сопоставление с изотопными и чисто геологическими данными показало, что полученные результаты датирования относятся к возрасту последних изменений рудных минералов, при которых полностью или частично были вынесены промежуточные продукты распада ^{238}U и ^{235}U.

В данной работе мы исследовали отклонение от радиоактивного равновесия состава геологически молодого минерала урана с целью определения по представительному образцу возраста важного месторождения урана Ханнешин.

Независимые оценки возраста вмещающей месторождение геологической структуры находятся в пределах эффективного использования неравновесных методов изотопного датирования ($t \leqslant 1$ млн лет).

© А. А. Вальтер, Н. П. Дикий, А. Н. Довбня, Г. К. Еременко, Ю. В. Ляшко, В. Е. Сторижко, 2015



а *б*

Рис. 1. Местонахождение карбонатитового вулкана Ханнешин (*а*) и схема геологической позиции уикситовых руд на его периферии (*б*): *а* — выделена территория Афганистана, на которой показано положение городов Кабул (больший квадрат) и Кандагар (меньший квадрат). Положение Вулкана Ханнешин показано кружком; *б* — выделен контур жерла карбонатитового вулкана Ханнешин и проявлений уранового оруденения; *1* — современные эоловые пески; *2* — карбонатитовые туфы, туфолавы и туфопесчаники; *3* — карбонатиты жерловой фации; *4* — неогеновые пески, песчаники; *5* — контуры площадей развития урановых руд; *6* — место отбора изученного образца уиксита

При интерпретации полученных в работе датировок нарушения равновесия в уиксите мы учитывали, что по палеоклиматическим соображениям [3] следует исключить из рассмотрения случай возможного обводнения урановых руд, содержащих этот минерал, после их образования. Следовательно, исключается возможность выноса продуктов радиоактивного распада урана из минерала после его образования, как это наблюдается в рудах геологически древних месторождений Украинского щита [1, 2] и других регионов [4].

Уиксит был отобран Г. К. Еременко — одним из первооткрывателей месторождения Ханнешин а Афганистане, в 1974 г.

Данные о геологической и географической позиции изученного уиксита и вмещающих его руд приведены в работах [5–8] и иллюстрируются на рис. 1.

Содержащие уиксит руды связаны пространственно и генетически с геологически молодым карбонатитовым вулканизмом. Сохранившиеся руины вулкана Ханнешин возвышаются над окружающим плоскогорьем на 500 м в виде кольцевого поднятия, на юго-восточной окраине которого расположено месторождение урановых руд с уикситом (рис. 1, *б*).

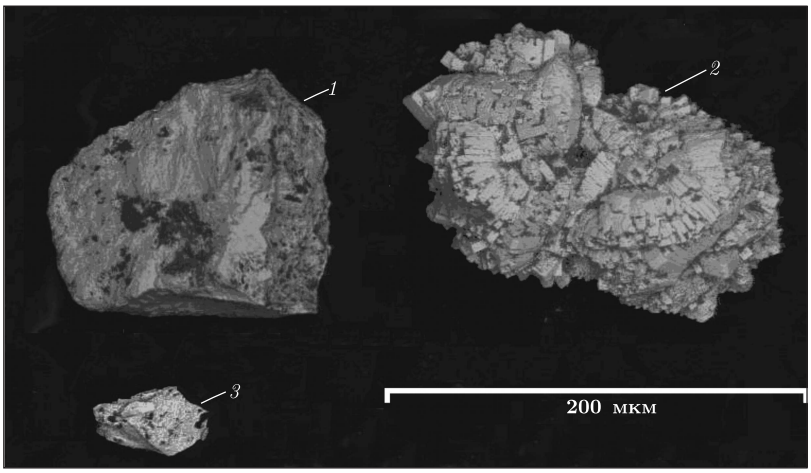
В геолого-тектоническом отношении вулкан Ханнешин находится в центральной части Сейстанской неотектонической впадины, вытянутой до 700 км на северо-восток при ширине 250–300 км [8], и в глобальном отношении входит в Альпийско-Гималайский складчатый пояс [9].

По стратиграфическому положению в разрезе карбонатитовых туфов и лав и по "рвущему" контакту карбонатитов с осадками плиоцена [7, 8] возраст вулкана Ханнешин определяется как раннечетвертичный (плейстоценовый), т. е. менее 2,6 млн лет.

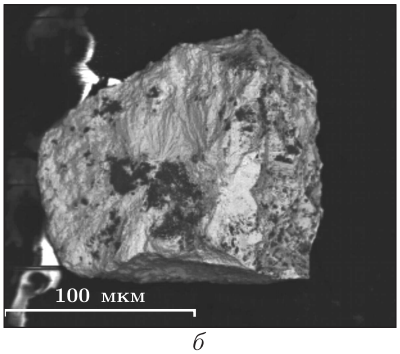
K-Ar методом по слюдам возраст карбонатитов определен как меньший 5 млн лет [7]. В работе [9] возраст карбонатитов Ханнешина оценивается в 0,5 млн лет.

Уиксит имеет идеализированный состав $K_2(UO_2)_2(Si_5O_{13})\cdot 3H_2O$, кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа — Cmmb [10, 11].

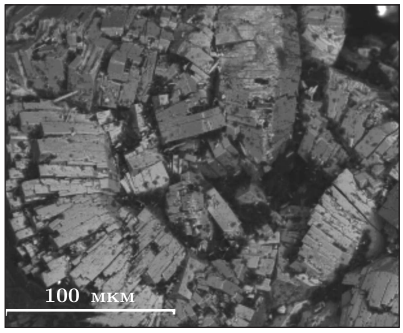
Состав исследованного образца минерала и морфология его кристаллов изучены методами сканирующей электронной микроскопии и электронного микрозондового энергодисперсионного анализа.



а



б



в

Рис. 2. СЭМ-снимки зерен фракции уиксита в отраженных электронах. В пределах зерен светлые участки — урановые минералы, темные — безурановые силикаты и карбонаты: *а* — группа типичных зерен: два крупных зерна существенно уикситового состава, мелкое светлое зерно (*3*) состоит, в основном, из уранита-(Ca); *б* — агрегат удлиненно-пластинчатых зерен уиксита (зерно *1* на рис 2, *а*); *в* — игрегат боченковидных кристаллов уиксита (зерно *2* на рис. 2, *а*)

Уиксит образует агрегаты удлиненных пластинчатых (рис. 2, *б*) иногда боченковидных кристаллов длиной, обычно не превышающей 0,5 мм при линейных размерах поперечного сечения до 70 мкм. Наблюдается отдельность, перпендикулярная удлинению кристаллов (рис. 2, *в*).

Состав изученного образца уиксита с учетом частичной замены K $\rightarrow$ Na, Ca близко отвечает принятой формуле минерала (табл. 1).

А. Г. Пономаревым методом протонного микрозондирования с чувствительностью 500 ppm в исследованном образце уиксита не был обнаружен свинец, т. е. содержание радиогенного свинца оказалось ниже указанного предела. А. И. Писанским, на основании анализа процесса радиоактивного распада урана природного изотопного состава, выведено соотношение $C_{\mathrm{Pb}} = C_{\mathrm{U}}[0{,}859267\exp(0{,}1551t) + 0{,}006342\exp(0{,}9846t) - 0{,}865609]$, где C_{Pb} — количество радиогенного свинца в минерале, содержащем C_{U} урана через время t миллионов лет с момента образования минерала. Подставив соответствующие значения, численным методом получили для изученного образца уиксита значение возраста $t < 6$ млн лет.

Для гамма-спектрометрических измерений использовалась порошкообразная фракция уиксита Ханнешина (G1) массой $m = 0{,}199$ г. Кроме уиксита, в этой фракции при электрон-

но-зондовом исследовании в виде незначительной примеси (первые проценты) были обнаружены зерна, состоящие из мелких (до 50–70 мк) кристаллов минерала, близкого по составу к ранее обнаруженному в рудах Украины уранините-(Ca) : CaU_2O_6, с массовым содержанием урана около 77% (рис. 2, *а*, зерно *3*).

В качестве образца сравнения использовался предоставленный КП "Кировгеология" аттестованный стандартный порошкообразный образец силикатной урановой руды УР 768С (m = 3,773 г) с содержанием урана 0,768% (мас.).

Измерения гамма-излучения образцов проводили с помощью Ge(Li) детектора с V = = 50 см^2 и разрешением 3,2 кэВ по 1333 кэВ линии ^{60}Co. Для уменьшения влияния фона детектор был оборудован трехслойной Pb−Cu−Al защитой. Обработку полученных спектров выполняли с помощью компьютерной программы BaltiSpectr-3.

Для предотвращения возможного ухода из образцов радона за 40 дней до измерений они были помещены в герметизированные при помощи 3 мм слоя пластика тонкостенные металлические контейнеры.

С целью повышения статистической надежности результатов для каждого из образцов проводили неоднократные измерения. Для G1 получены 16 спектров с суммарным временем экспозиции около 150 ч и для УР-768С — 8 спектров, время экспозиции — около 100 ч.

При определении относительной активности нуклидов использовались современные значения из библиотек ядерных данных Брукхевенской национальной лаборатории (США) и университета Лунда (Швеция) [12, 13] (табл. 2).

В табл. 2 приведены лишь наиболее представительные по интенсивности гамма-линии, используемые при вычислениях степени неравновесия по соотношению активностей членов радионуклидов семейств ^{238}U и ^{235}U.

С учетом современных данных о распространенности долгоживущих изотопов урана [14] при расчетах приняты средние значения атомных распространенностей ^{238}U — 99,2745%, ^{235}U — 0,7200%, отношение $k_m(238/235)$ = 137,881, соотношение периодов полураспада: $k_T(238/235)$ = 6,348; отношение коэффициентов k_m/k_T = 21,719.

На спектрах исследуемых образцов не были зарегистрированы гамма-линии, отвечающие излучению членов радиоактивного семейства ^{232}Th.

Из сравнения полученных интенсивностей для линий 1001 кэВ радионуклида ^{234m}Pa, находящегося в равновесии с ^{238}U, исследовавшихся образца (G1) и стандартного образца (УР-768С) с известным содержанием урана определили содержание урана в образце G1: (41,66 ± 2,92)%. Это несколько выше, чем содержание урана в уиксите (табл. 1) по данным электронно-микрозондового анализа и, вероятно, является следствием упоминавшейся выше примеси в изученном образце фазы, близкой к уранините-(Ca).

Таблица 1. Химический состав исследованного образца уиксита

Элемент	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Cu	Zr	U
Массовые проценты: среднее (m) и стандартное отклонения (σ)									
m	1,45	0,07	0,08	10,56	2,96	0,06	0,07	0,05	34,59
σ	0,19	0,16	0,13	0,38	0,43	0,25	0,29	0,22	3,72
Атомные соотношения, приведенные к U = 2: среднее (m) и стандартное отклонения (σ)									
m	0,88	0,04	0,04	5,21	1,04	0,02	0,01	0,01	2,00
σ	0,18	0,10	0,07	0,42	0,07	0,10	0,05	0,03	0

Примечание: количество определений — 17; электронно-микрозондовый анализ выполнен С. М. Романенко, прибор Camscan S-4, SEM-EDX (Oxford).

При определении коэффициентов неравновесия, наряду с другими факторами, важным является надежное определение энергетической зависимости эффективности детектирующего спектрометрического тракта. На рис. 3 приведены такие зависимости для случая измерений образца G1. Кривая в правой части рисунка представляет полином 2-й степени, полученный при описании компьютерной программы Fumili положения набора точек. Последние — усредненные по всем набранным спектрам при измерениях образца значе-

Таблица 2. Современные (12.03.2014) значения спектрометрических характеристик основных нуклидов радиоактивных семейств ^{238}U и ^{235}U

Радионуклид	Период полураспада	Распад, %	Энергия гамма-излучения кэВ	Квантовый выход, %	
				по [12]	по [13]
Радиоактивное семейство ^{238}U					
^{238}U	$4{,}468 \cdot 10^9$ г	α, 100			
^{234}Th	24,10 дн	β^-, 100			
^{234m}Pa	1,17 мин	β^-, 99,84	1001,0	0,842	0,837
^{234}U	$2{,}455 \cdot 10^5$ г	α, 100			
^{230}Th	$7{,}538 \cdot 10^4$ г	α, 100			
^{226}Ra	1600 г	α, 100	186,2	3,64	3,59
^{222}Rn	3,8235 дн	α, 100			
^{218}Po	3,098 мин	α, 99,95			
^{214}Pb	26,8 мин	β^-, 100	242,0	7,251	7,43
			295,2	18,42	19,3
			351,9	35,60	37,6
^{214}Bi	19,9 мин	β^-, 99,98	609,3	45,49	46,1
			768,4	4,894	4,94
			934,1	3,107	3,03
			1120,3	14,92	15,1
			1238,1	5,834	5,79
			1377,7	3,988	4,00
			1764,5	15,30	15,4
^{214}Po	164,3 мкс	α, 100			
^{210}Pb	22,3 г	β^-, $->100$			
^{210}Bi	5,013 дн	β^-, $->100$			
^{210}Po	138,376 дн	α, 100			
^{206}Pb	стабильный				
Радиоактивное семейство ^{235}U					
^{235}U	$703{,}8 \cdot 10^6$ г	α, 100	185,7	57,2	57,2
^{231}Th	25,52 ч	β^-, 100			
^{231}Pa	32760 г	α, 100			
^{227}Ac	21,773 г	β^-, 98,62			
		α, 1,38			
^{227}Th	18,68 дн	α, 100	236,0	12,9	12,3
^{223}Ra	11,435 дн	α, 100	269,5	13,9	13,7
^{219}Rn	3,96 с	α, 100	271,2	10,8	10,8
			401,8	6,60	6,37
^{215}Po	1,781 мс	α, $->100$			
^{211}Pb	36,1 мин	β^-, 100			
^{211}Bi	2,14 мин	α, 99,72	351,1	13,02	12,91
		β^-, 0,276			
^{207}Tl	4,77 мин	β^-, 100			
^{207}Pb	стабильный				

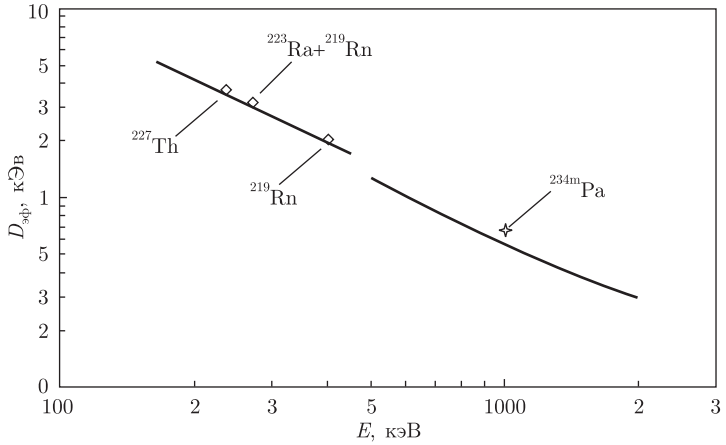


Рис. 3. Относительная эффективность детектора при измерениях образца G1 в районах сильных линий ^{227}Th–^{223}Ra–^{219} Rn и ^{234m}PA

ния интенсивностей ряда сильных линий от ^{214}Bi (609,3; 768,4; 934,1; 1120,3; 1238,1; 1377,7 и 1764,5 кэВ), полученных с учетом значений квантовых выходов (табл. 2, графа 5).

Наблюдаемое (рис. 3) отклонение от кривой зарегистрированной интенсивности, полученной с учетом квантового выхода, гамма-линии 1001,0 кэВ от ^{234m}Pa (показано звездочкой) радионуклида ^{214}Bi и определяет коэффициент неравновесия для радиоактивного семейства ^{238}U.

Аналогично (полином 1-й степени) строилась кривая эффективности детектора (левая часть рис. 3) по точкам от ^{214}Pb (242,0; 295,2; 351,9 кэВ), находящегося в равновесии с ^{214}Bi, и от также находящегося в равновесии с ^{214}Bi, ^{226}Ra (186,2 кэВ) точке. Для последней предварительно вычитался из регистрируемой интенсивности суммарной 186 кэВ линии вклад от 185,7 кэВ линии ^{235}U, рассчитываемый по соотношению ^{238}U/^{235}U = 137,88 и интенсивности линии 1001,0 кэВ.

Отношение полученного в результате усреднения для дочерних радионуклидов ^{227}Th, ^{223}Ra и ^{219}Rn (на рис. 3 показаны ромбиками) значения активности к активности ^{235}U определяло коэффициент неравновесия для радиоактивного семейства ^{235}U.

С полученными значениями k_{ne} можно отождествить значения возраста кристаллизации минерала. На рис. 4 показаны (кривые) расчетные зависимости возраста от коэффициентов неравновесия для семейств ^{238}U и ^{235}U соответственно. Результаты полученных значений коэффициентов неравновесия для образца G1 отражены на рис. 4 кружками, а звездочками — интервалы погрешностей их определения.

Для образца G1 коэффициент неравновесия по радиоактивному семейству ^{238}Uk_{238} = $= 0{,}919 \pm 0{,}037$ ($\pm 4\%$). Этому соответствует возраст минерала $t_{238} = 273$ тыс. лет (+65 (−) 41) тыс. лет. Для этого образца коэффициент неравновесия по радиоактивному семейству ^{235}U $k_{235} = 0{,}994 \pm 0{,}080$ ($\pm 8\%$) и соответствующий ему возраст минерала $t_{235} = 239$ (+89 (−)123) тыс. лет.

Таким образом, по обоим семействам средние оценки возраста находятся в удовлетворительном соответствии. Учитывая лучшую статистику и более высокую точность данных, полученных по семейству ^{238}U: 273 (+65; −41) тыс. лет, это значение приняли за истинный возраст минерала. Это уже момент новейшей геологической истории, близкий по времени к появлению Homo sapiens.

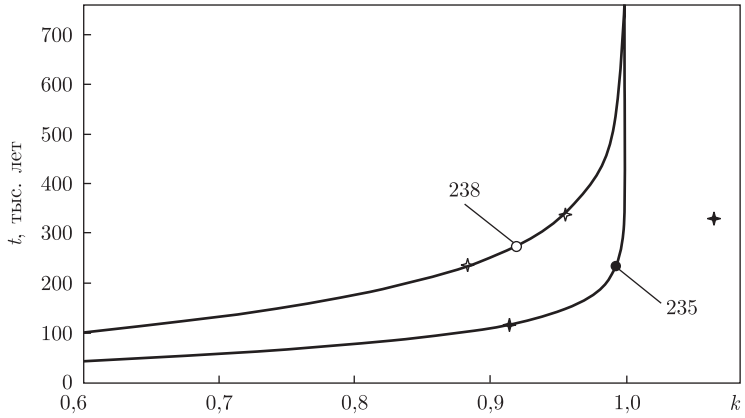


Рис. 4. Зависимость возраста уиксита (G1) от величины коэффициентов неравновесия (k) для радиоактивных семейств ^{238}U и ^{235}U

Полученные данные подтверждают установленную тенденцию [9] увеличения рудного потенциала урановых месторождений Альпийско-Гималайского пояса во временном отношении в позднеальпийскую эпоху (5–0 млн лет) и в пространственном отношении — с запада на восток. Поскольку данные об ураноносности этой важнейшей геоэкономической области начали накапливаться относительно недавно, полученный возраст уиксита месторождения Ханнешин может иметь важное значение для науки и практики.

Развитый в работе метод датирования молодого уранового оруденения, хотя и уступает по точности современным локальным изотопным методам, обеспечивает большую представительность полученного результата в связи с анализом в ненарушенном виде граммовых, а не наноргаммовых количеств рудного материала.

Авторы благодарны упомянутым в статье аналитикам, а также А. И. Писанскому и В. В. Поневчинскому за помощь в подготовке текста статьи и иллюстраций к ней.

1. *Valter A. A., Dikiy N. P., Dovbnya A. N., Lyashko Yu. V., Pisansky A. I., Storizhko V. E.* The effect of mineral content on the degree of deviation from radioactive equilibrium in the ancient uranium ores of the Ukraine // Problems of atomic science and technolology. – 2007. – No 5. – ser. Nuclear Physics Investigations (48). – P. 69–75.
2. *Вальтер А. А., Дикий Н. П., Довбня А. Н., Ляшко Ю. В., Писанский А. И., Сторижко В. Е.* Ядерно-физическое исследование радиоактивного равновесия в древних урановых рудах Украины // Доп. НАН України. – 2009. – № 7. – С. 76–81.
3. *Borzenkova L. I., Zubakov V. A.* Global paleoclimates of the late cenozoic. – Amsterdam: Elsevier, 1990. – 456 p.
4. *Голубев В. Н., Чернышев И. В.* Дифференциальное поведение компонентов ^{238}U–^{206}Pb и ^{235}U–^{207}Pb изотопных систем в полиминеральных урановорудных образованиях // Геохимия. – 2009. – № 4. – С. 339–347.
5. *Еременко Г. К., Ильменев Е. С., Азими Н. А.* Находка минерала группы виксита в Афганистане // Докл. АН СССР. – 1977. – **237**, № 5. – С. 1191–1193.
6. *Еременко Г. К., Вихтер Б. А., Чмырев В. М., Хабибуло А.* Четвертичный вулканический комплекс Ханнешин в Афганистане // Там же. – 1975. – **223**, № 2. – С. 427–430.
7. *Алхазов В. Ю., Атакишиев З. М., Азими Н. А.* Геология и полезные ископаемые раннечетвертичного карбонатитового вулкана Ханнешин (Южный Афганистан) // Сов. геология. – 1977. – № 4. – С. 131–136.
8. *Пакульнис Г. В., Комарницкий Г. М.* Месторождение урана Ханнешин на периферии карбонатитового вулкана (Афганистан) // Геология рудных месторождений. – 1995. – **37**, No 5. – С. 427–438.

9. *Миронов Ю. Б.* Типы урановых месторождений Альпийско-Гималайского пояса // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Материалы IV Междунар. конф., г. Томск, 4–8 июня 2013. – С. 367–370. Томск: Изд-во Томского гос. ун-та, 2013. – 620 с.
10. *Бернс П. К.* Последние достижения в области изучения структур урановых минералов и кристаллохимии урана // Зап. Всерос. минерал. об-ва. – 2002. – Ч. 132, № 6. – С. 90–114.
11. *Кривовичев В. Г.* Минералогический словарь. – Ст.-Петербург: Изд.-во Ст.-Петербург. ун-та, 2008. – 556 с.
12. *http:*//www.nndc.bnl.gov/nudat2/.
13. *http:*//nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nucSearch.asp.
14. *https:*//www-nds.iaea.org.

Институт прикладной физики НАН Украины, Сумы
ННЦ "Харьковский физико-технический институт"
НАН Украины

Поступило в редакцию 28.10.2014

А. А. Вальтер, М. П. Дикий, член-кореспондент НАН України **А. М. Довбня, Г. К. Єременко, Ю. В. Ляшко,** академік НАН України **В. Ю. Сторіжко**

Ядерно-фізичне датування утворення уранових руд родовища Ханнешин (Афганістан) за мінералом уіксит

Отримані за великою статистикою вимірювань гама-спектри мінералу уікситу $(K_2(UO_2)_2(Si_5O_{13}) \cdot 3H_2O)$ *родовища Ханнешин у південному Афганістані і їх інтерпретація, що виконана з урахуванням новітніх даних про відносну активність радіоактивних нуклідів сімейств* ^{235}U *і* ^{238}U*, дозволили визначити відхилення від радіоактивної рівноваги в мінералі, що досліджувався. Особливості геологічної і географічної позицій досліджуваного зразка дозволили зіставити відхилення від радіоактивної рівноваги із віком кристалізації мінералу, що був визначений таким чином як 273 (+65; −41) тис. років. Одержані дані підтверджують тенденцію збільшення рудного потенціалу уранових родовищ Альпійсько-Гімалайського поясу із зменшенням їх віку із заходу на схід. Це може мати велике значення для науки і практики.*

A. A. Valter, N. P. Dikiy,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. N. Dovbnia, G. K. Eremenko, Yu. V. Liashko,** Academician of the NAS of Ukraine **V. Ye. Storizhko**

The nuclear-physical dating of the formation of uranium ores in the Hanneshin deposit (Afghanistan) by mineral weeksite

The gamma spectra, which are obtained with the great statistics of measurements, of a mineral weeksite $(K_2(UO_2)_2(Si_5O_{13}) \cdot 3H_2O)$ *from the Khanneshin deposit in the southern Afghanistan, and their interpretation executed with account for the newest data on the relative activity of radioactive nuclides of the families of* ^{235}U *and* ^{238}U *have allowed us to define a deviation from the radioactive balance in the studied mineral. Features of geological and geographical positions of the studied sample have allowed comparing the deviations from the radioactive balance with the age of the mineral crystallization defined thus as 273 (+65; −41) thousand years. The obtained data confirm the tendency of the increase in the ore potential of uranium deposits of the Alpine-Himalayan belt with a reduction of their age and from the West to the East. This can have great meaning for science and practice.*