

О механизме эманирования радиоактивных минералов и руд

В. Л. ПАШКИН, М. И. ПРУТКИНА

УДК 553.495

Эманирование радиоактивных минералов и руд изучается более пятидесяти лет, однако его механизм еще недостаточно выяснен. Коэффициент эманирования меняется в зависимости от физических условий, в которых находится эманлирующая проба [1—6], однако в рамках существующей теории [7] эти изменения объяснить не удается. Поэтому необходимы новые экспериментальные данные, которые позволили бы построить другую модель эманлирующего твердого тела.

Установлено, что эманирование руд и минералов по радону в жидкость больше, чем в воздух [3]. Коэффициент эманирования в жидкость тем выше, чем лучше смачивает данная жидкость поверхность капилляров. После подсушивания сырой пробы до влажности 5—10% коэффициент эманирования остается таким же, как и при эманировании в воду. Эманирование по актинону в воду также больше, чем в воздух (для урановой смолки в 1,5—1,7 раза). Отношение коэффициентов эманирования в воздух и воду увеличивается по мере измельчения пробы. Коэффициенты эманирования в спирт и керосин обычно меньше, чем в воду, но больше, чем в воздух.

Известно, что предварительное прокаливание проб при температурах 100—600°С приводит к резкому уменьшению коэффициента эманирования [6, 8]. Полученные нами новые экспериментальные данные (табл. 1) указывают на частичное восстановление последнего после хранения прокаленных проб при нормальных условиях или после их увлажнения.

С целью выяснения связи эманирования с составом и структурой урановых минералов нами были измерены их коэффициенты эманирования. Приведенные в табл. 2 значения являются средними из трех и более измерений, расхождения между которыми не превышали 10%. Коэффициент эманирования по актинону определялся по методике, описанной в работе [9]. Анализ полученных результатов, а также некоторых данных, опубликованных другими исследователями, позволил по-новому представить механизм эманирования.

Как известно, основой процесса эманирования является радиоактивная отдача ядер изотопов радона, образующихся при распаде изотопов радия. Для выделения эманации из минерала необходимо, чтобы атом эманации попал в капиллярную сеть и по капиллярам выделился во внешнюю среду. Однако, как показывают расчеты, сделанные для модели сферических эманлирующих зерен [7], в сухих капиллярах может удерживаться лишь небольшая часть атомов отдачи. Большая же часть атомов, пересекая капилляры, вновь внедряется в решетку минерала. Предположение о том, что эти атомы оставляют после себя путь, по ко-

торому они могут легко попасть в капилляры («косвенная отдача»), не подтвердилось опытными данными по диффузии инертных газов [10]. К этому следует добавить, что расчеты, а также эксперименты с выделением из минералов гелия и аргона [11, 12] указывают на невозможность диффузии инертных газов через кристаллическую решетку при температурах ниже 500°С.

По нашему мнению, удержание атомов отдачи в капиллярах связано с пленочной капиллярной водой. В горных породах и минералах капилляры образуют сложную разветвленную сеть с большой внутренней поверхностью [13, 14], значительная часть которой в обычных условиях покрыта пленочной водой. Поскольку полный пробег атомов отдачи радона в воде составляет $(0,5-1,0) \cdot 10^{-5}$ см, во многих случаях для удержания в капилляре атома отдачи достаточно толщины пленок. Из водяных пленок эманация легко диффундирует во внутреннюю, свободную от воды часть капилляра.

Дальнейший процесс выделения эманации во внешнюю среду зависит от нескольких факторов. Движение эманации по капиллярам, заполненным воздухом, нельзя рассматривать как диффузию в воздухе, поскольку длина свободного пробега атомов радона в воздухе (10^{-5} см) соизмерима с диаметром урких

Изменение коэффициента эманирования (в долях единицы) урановой руды по радону после прокаливании

Таблица 1

Температура нагревания, °С	Глинистая руда с органическим веществом		Силикатная руда	
	Продолжительность хранения проб после прокаливании			
	15 дней	6 месяцев	5 дней	6 месяцев
Непрокаленные пробы	0,34	0,41	0,16	0,20
50	0,26	0,41	—	—
100	0,22	0,34	0,11	0,15
200	0,10	0,33	0,07	0,14
300	0,07	0,22	0,05	0,11
400	0,03	0,20	0,05	0,12
500	0,02	0,14	0,04	0,12
600	0,02	0,06	0,03	0,10

Коэффициенты эманирования минералов

Таблица 2

Название минерала	Содержание радона, $n \cdot 10^{-8} e/e$	Коэффициенты эманирования, в долях единицы				
		Размер частиц 0,2—2 мкм		Размер частиц меньше 0,1 мкм		
		по Rn	по An	по Rn	по An	по Rn в воду
Урановые смолки						
Образец № 1	20,6	0,017	—	0,103	0,020	—
» № 2	19,3	0,005	0,0002	0,042	0,007	—
» № 3	21,5	0,0003	0,0002	0,009	0,006	—
» № 4	22,6	0,002	0,0002	0,014	0,006	—
» № 5	14,3	0,14	0,10	0,17	0,10	0,18
Силикаты шестивалентного урана						
β-Уранотил	15,8	0,0013	0,0013	0,032	0,013	0,163
»	15,0	—	—	0,068	0,026	—
Уранотил	14,7	0,009	0,009	0,009	0,009	—
»	13,4	0,024	0,012	0,070	0,025	—
Урановые слюдки						
Отенит	15,4	0,039	—	0,48	0,06	0,52
»	0,88	—	—	0,62	—	—
»	8,8	0,044	—	—	—	—
»	0,1	—	—	0,72	0,02	—
Торбернит	9,3	0,066	—	0,35	0,021	—
Ураноцирцит	12,2	0,08	0,002	0,51	0,05	0,50
То же	15,1	0,03	—	0,42	0,06	—
Ураноспinit	14,8	0,081	0,01	0,32	0,042	—
Карнитит	1,3	0,58	—	0,66	0,45	0,91
Прочие урановые минералы						
Кюрит	14,5	0,09	0,04	—	—	—
Хлоинит	2,0	0,0035	0,004	0,008	0,007	—
Невадквит	7,6	0,013	—	0,11	0,016	0,30
Шрёкингерит	0,24	0,023	—	—	—	—
То же	0,16	0,020	—	0,081	—	—
Циппейт	0,32	0,42	0,34	—	—	—
Моурит	5,5	0,042	0,006	0,083	0,03	—

капилляров. При этом скорость движения радона в капиллярах определяется столкновениями атомов радона не с молекулами воздуха, а со стенками капилляров. В результате может происходить адсорбция радона стенками, которая вызывает задержку его движения по капиллярам.

Влияние адсорбции на процесс эманирования отчетливо наблюдается в опытах с радиоактивными углями. Для выделения из них свободного радона необходимо пропустить в пять—десять раз больше воздуха, чем через силикатные породы (при весе проб 5—10 г). Замедление движения радона может быть связано и с преодолением водяных перемычек, образующихся в капиллярах. Вследствие этого движение эманаций по капиллярам происходит значительно медленнее, чем диффузия в свободном воздухе. Это подтверждается тем, что коэффициенты эманирования по актинону

в большинстве случаев значительно меньше, чем по радону (см. табл. 2).

При увлажнении руды увеличивается поверхность водяной пленки на стенках капилляров и соответственно возрастает доля атомов отдачи радона, удерживаемых в капиллярах. Прокаливание пробы уничтожает капиллярную пленку, что и вызывает уменьшение эманирования после охлаждения. Последующее увлажнение пробы приводит к частичному увеличению коэффициента эманирования. Этим можно объяснить и результаты опытов О. Хана [14], изучавшего эманирование бариевых стекол и гелей гидроокиси железа.

В результате предварительного нагревания руд и минералов из них выделяется дополнительное количество радона, накопленного в капиллярах с хорошо развитой пленочной водой. При повторном нагревании выделяется значительно меньше радона [1, 4, 6], причем это радон, накопленный в капиллярах, уже лишенных большей части пленочной воды. Следует учитывать, что полное удаление пленочной воды наступает при температурах выше 300° С.

Измельчение проб приводит к вскрытию капилляров, не связанных ранее с поверхностью частиц, и к сокращению средней длины капилляров, что и вызывает увеличение коэффициентов эманирования.

Существование капиллярной водяной пленки играет решающую роль в процессе удержания в капиллярах всех ядер отдачи, образующихся при α-распаде естественных радиоактивных элементов, и должно учитываться при объяснении миграции продуктов распада уранового и ториевого рядов.

Поступило в Редакцию 24/VII 1969 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Абдулгафаров, В. В. Чердынцев. «Изв. высш. учебн. заведений. Геология и разведка», № 9, 107 (1958).
2. М. И. Пруткина, В. Л. Шашкин. «Атомная энергия», 22, 140 (1967).
3. И. Е. Старик. Ядерная геохронология. М., Изд-во АН СССР, 1961.
4. И. Е. Старик и др. «Труды Радиового ин-та им. Хлопина», V, 184 (1957).
5. И. Е. Старик, О. С. Меликова. «Радиохимия», 1, вып. 2 (1959).
6. Н. С. Страшников, Н. З. Насырова. Оптика. Ядерные процессы. Сборник научных работ Казахского гос. ун-та (1959).
7. А. Валь, Н. А. Боннер. Использование радиоактивности при химических исследованиях. М.—Л., Госхимтехиздат, 1954, стр. 231.
8. Б. Н. Никитин, Э. К. Герлинг. «Труды Радиового ин-та», IV (1938).
9. В. Л. Шашкин, М. И. Пруткина. «Атомная энергия», 22, 323 (1967).
10. R. Kelly. Canad. J. of Chem., 39, 2411 (1961).
11. Х. М. Амирханов и др. «Труды VII Сессии комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций». М., Изд. АН СССР, 1960, стр. 350.
12. Э. К. Герлинг, И. М. Морозова. «Геохимия», № 7, 615 (1958).
13. А. М. Блох. Структура воды и геологические процессы. М., «Недра», 1969.
14. О. Хан. Прикладная радиохимия. М., Атомиздат, 1957.