

УДК 537.533.3

В.В. Великодна*Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка***ДОСЛІДЖЕННЯ УРАНОМІСТКИХ МІНЕРАЛІВ
ЗОНДОВИМИ МЕТОДАМИ μ -PIXE та SEM-EDX**

Визначення складу мінералу уранових руд – уранініта-(Са), у тому числі складу домішок, слідових елементів радіогенного походження, таких, як свинець для цілей оцінки віку мінералу, необхідно для всебічної характеристики цього, мабуть, нового мінерального різновиду, а також і для деяких практичних цілей, наприклад, для відображення в базі даних ядерних матеріалів, для потреб ядерної криміналістики[1].

Для характеристики природного уранініта (UO_2) потрібні різні аналітичні методи, зокрема застосування методу μ -PIXE спільно з SEM-EDX відкриває нові можливості у визначенні особливості структури досліджуваного мінералу (SEM), вміст основних елементів і важливих мікродомішок (μ -PIXE, SEM-EDX). Тому метою цієї роботи є порівняльне вивчення складу кальцієвого різновиду уранініта (нового різновиду мінералу уранініта) методами μ -PIXE та SEM-EDX[2].

Зондовий аналіз структури та елементного складу матеріалів різного походження заснований на використанні сфокусованих пучків заряджених частинок має свої особливості. Ці особливості пов'язані з процесами взаємодії енергетичних частинок з атомами дослідного зразку. Характер взаємодії частинок з речовиною залежить від їх заряду, маси і енергії та визначається процесами розсіювання частинок пучка на електронах і ядрах атомів зразку, а також ядерними реакціями. В методах μ -PIXE та SEM-EDX використовуються пучки протонів та електронів відповідно. Тому рух цих заряджених частинок в речовині потребує більш детального розгляду.

Протони з енергією декілька мегаелектронвольт можуть взаємодіяти як з електронами, так і з ядрами атомів дослідного зразку. Але в першій половині шляху протона ймовірність його взаємодії з електронами на декілька порядків вища, а ніж ймовірність розсіювання на ядрах атомів. Через велику різницю маси частинок протонна-електронна взаємодія не може значною мірою змінити траєкторію руху падаючого протона, яка мало відрізняється від прямої лінії. Так як енергія, втрачена протоном при такій взаємодії, мала, що пов'язано з необхідністю збереження кількості руху, то до того часу, як протон повністю не втратить своєї кінетичної енергії, можуть відбутися тисячі взаємодій з електронами атомів матеріалу. По мірі втрати енергії і зменшенні швидкості руху протона, ймовірність його взаємодії з ядром атомів матеріалу збільшується і виникає помітне викривлення траєкторії іона[3].

Взаємодія з протонними пучками призводить до виникнення ряду вторинних продуктів, які у результаті детектування дають інформацію про

локальний елементний склад області сканування. Найбільш цікавим є виникнення характеристичного рентгенівського випромінювання, індукованого протонним пучком (PIXE), оснований на процесах іонізації атомів зразку. Рентгенівський спектр, що спостерігається, складається із неперервного спектру, викликаного гальмівним випромінюванням вторинних електронів, та лінійного спектру, пов'язаного з рекомбінацією іонізованих атомів і заповненням К-, L-, M-електронних оболонок. Сам метод PIXE достатньо добре розвинений, і його переваги базуються, на відносно низькому рівні гальмівного фону у порівнянні з електронними пучками в SEM-EDX.

Характер взаємодії протона з речовиною залежить від його енергії. Протони іонізують атоми речовини, взаємодіючи з атомними електронами. Взаємодія протонів залежить від таких характеристик речовини як щільність, атомний номер речовини, середній іонізаційний потенціал речовини. У разі пучка протонів з кінетичною енергією E проходячи шар речовини його енергія зменшується у міру проходження речовини, розкид енергій збільшується. Гальмівна здатність речовини може бути охарактеризована величиною питомих втрат dE/dx . Питомі іонізаційні втрати представляють собою відношення енергії E зарядженої частинки, що витрачається на іонізацію середовища при проходженні відрізка x , до довжини цього відрізка. Питомі втрати енергії зростають із зменшенням енергії частки і особливо різко перед її зупинкою в речовині (пік Брегга)[3].

Якщо протон має енергію більшу, ніж енергія зв'язку електрона в атомі, питомі іонізаційні втрати енергії для важких заряджених частинок описуються формулою Бете – Блоха:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi n Z^2 e^4}{m_e v^2} \left[\ln \frac{2m_e c^2 \beta^2}{I} - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 \right] \quad (1.1)$$

Повний вихід фотонів в 1 с у тілесний кут 1 стерadian дорівнює

$$\int_{E_0}^{E_k} Y(E) dE = \frac{\varepsilon \omega I}{4\pi e} \int_{E_0}^{E_k} \frac{\sigma(E)}{S(E)} e^{-\mu \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E) \cos \alpha}} dE \quad (1.2)$$

При русі в речовині електрони також як і протони втрачають свою енергію, яку можна поділити на іонізаційні й радіаційні. При русі електронів у речовині питомі іонізаційні втрати зменшуються із збільшенням їх швидкості до кінетичних енергій, які дорівнюють подвоєній енергії спокою електрона, а потім повільно зростають. Радіаційні втрати спостерігаються при прискореному русі вільних електронів в електричному полі ядра. Пролітаючи поблизу ядра, електрон відхиляється від свого попереднього напрямку під дією кулонівської сили F . Ця сила пов'язана з масою частинки m і її прискоренням a другим законом Ньютона $F = ma$. Електрон, який рухається з прискоренням a , випромінює електромагнітні хвилі, енергія яких пропорційна порядковому номеру елемента. Оскільки кулонівська сила пропорційна порядковому номеру елемента в таблиці

Менделєєва Z , то $a^2 \sim Z^2/m$. Отже, радіаційні втрати протонів значно менші радіаційних втрат електронів. Із збільшенням енергії електронів їх електричне поле в перпендикулярному напрямку підсилюється, тому радіаційні втрати ростуть пропорційно до зростання кінетичної енергії електронів E_e . Отже, питомі радіаційні втрати енергії E_e пропорційні енергії і квадрату порядкового номера речовини:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) \sim Z^2 \cdot E_e \tag{1.3}$$

Іонізаційні втрати в електронів переважають в області порівняно невеликих енергій. Із збільшенням кінетичної енергії внесок іонізаційних втрат у загальних втратах енергії зменшується. Оскільки питомі іонізаційні втрати $\left(\frac{dE}{dx}\right) \sim Z$, то відношення питомих радіаційних і іонізаційних втрат k енергії пропорційне zE_e^2 . Енергію електронів, при якій питомі іонізаційні і радіаційні втрати рівні ($k = 1$), називають критичною [2].

Повний вихід фотонів в тілесний кут 1 стерадіан, що припадає на один електрон, дорівнює:

$$\int_{E_0}^{E_{кр}} Y(E) dE = \frac{\varepsilon\omega}{4\pi} \int_{E_0}^{E_{кр}} \frac{\sigma(E)}{S(E)} (1 - \eta) e^{\frac{\mu x(E)}{\cos \alpha}} dE \tag{1.4}$$

Експериментальна установка ядерного скануючого мікрозонду є окремим каналом аналітичного прискорювального комплексу Інституту прикладної фізики НАН України, який заснований на малогабаритному електростатичному прискорювачі «Сокіл» з максимальною напругою на високовольтному терміналі 2 МВ. Схема каналу ЯСМЗ у складі АУК наведена на рис.1.

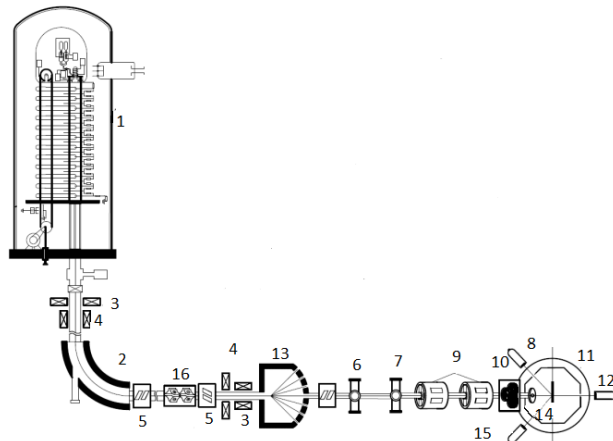


Рис. 1. Схематичне уявлення розташування основних елементів і вузлів каналу ЯСМЗ у складі АУК ІПФ НАНУ

Де електростатичний прискорювач «Сокіл» (поз.1); аналізуючий магніт (поз.2); котушка зі струмом для горизонтальної корекції пучка (поз.3); котушка зі струмом для вертикальної корекції пучка (поз.4); щілинний прилад (поз.5);

об'єктивний коліматор (поз.6); кутовий коліматор (поз.7); детектор вторинної електронної емісії (поз.8); дублет магнітних квадрупольних лінз (поз.9); система сканування (поз.10); мішенна камера (поз.11); відеокамера (поз.12); роздатковий магніт (поз.13); детектор резерфордівського оберненого розсіювання (поз.14); детектор характеристичного рентгенівського випромінювання (поз.15); дублет електростатичних квадрупольних лінз (поз.16)[3].

Основними елементами ЯСМЗ є: об'єктивний і кутовий коліматори, магнітні квадрупольні лінзи з механізмами позиціонування, мішень камери з детектуючими пристроями і механізмом позиціонування зразків. До допоміжних систем відносяться іонопровід, вакуумна система і антивібраційна підставка.

У даній роботі методами SEM-EDX, μ -PIXE було проаналізовано 7 фрагментів плівки уранініта-(Ca). Методом SEM-EDX отримано інформацію про морфологічні особливості структури досліджуваних фрагментів і кількісно визначено елементний склад основних елементів. Методом μ -PIXE було визначено характер розподілу елементів на вибраній ділянці і кількісний елементний склад основних і домішкових елементів. На рис. 2 показано SEM зображення (во вторинних електронах) вибраного для аналізу фрагмента №3 плівки Ca-уранініта[1].

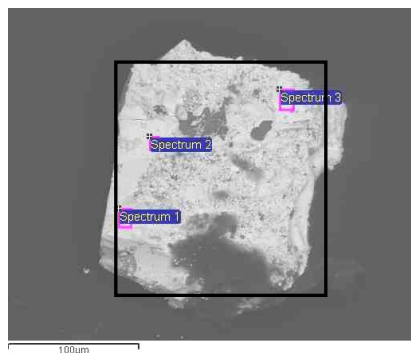


Рис. 2. SEM зображення фрагменту №3 мінералу, досліджуваного методами SEM-EDX в трьох областях (Spectrum 1,2,3) і μ -PIXE (квадратом виділено ділянку 160×160 мкм, для якій було отримано загальний спектр PIXE, показаний на рис. 3.2б).

На рис. 3а показані результати дослідження цього фрагменту у вигляді спектра SEM-EDX. На рис. 3б представлений сумарний спектр μ -PIXE..

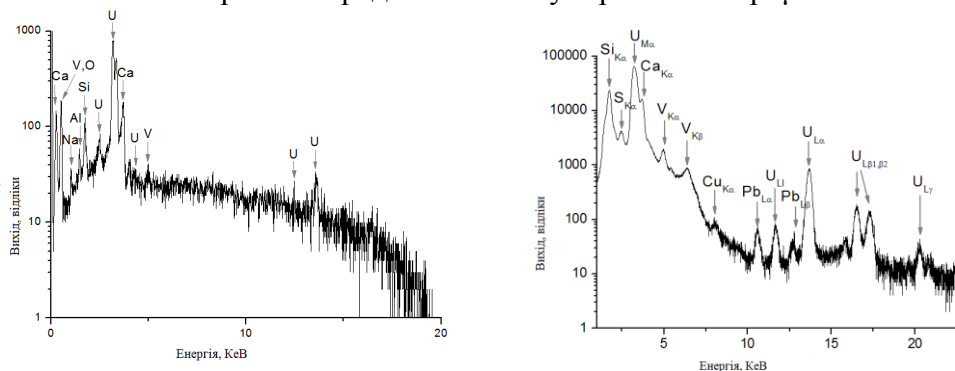


Рис. 3. Спектри (в логарифмічному масштабі), отримані при дослідженні ділянки фрагмента мінералу уранініта-(Ca) двома методиками: а) SEM-EDX, б) μ -PIXE

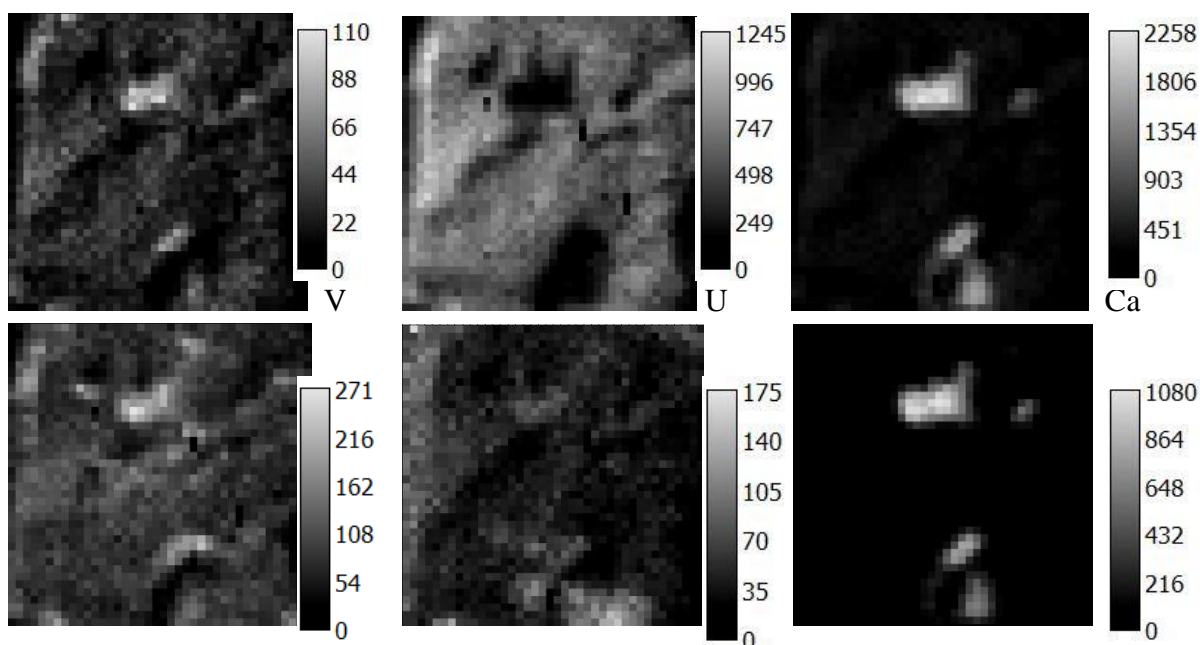


Рис. 4. Карти розподілу елементів V, Ca, Si, U, S, P, що входять до складу ділянки фрагменту мінералу Са-уранініту №3

Як видно із карт розподілу елементи на вибраній ділянці розподілені доволі не рівномірно. Кількісна інформація (мас. конц.%) про елементний склад фрагменту №3 (рис. 2) отримана методами SEM-EDX (в точках Spectrum 1,2,3) та μ -PIXE (вказана ділянка представлена у вигляді квадрату на рис. 2) представлені у табл. 1.

Таблиця 1

Усереднені по 7-ми фрагментах результати аналізу кількісного вмісту фрагменту мінералу Са-уранініту методом μ -PIXE та SEM-EDX

Елемент	SEM-EDX		PIXE	
	C, mass %	stat. error, %	C, mass %	stat. error, %
Na	1.36	0.23	0.057	0.01
Al	0.61	0.1	0.94	0.16
Si	2.88	0.23	3.74	0.55
P	-		0.99	0.26
S	-		0.32	0.07
Ca	7.35	0.19	9.41	0.74
V	0.73	0.12	1.08	0.1
Fe	-		0.08	0.03
Pb	-		1.27	0.11
U	70.26	0.76	69.87	0.99
Cu	-		0.1	0.03
Mg	-		0.17	0.05

Деякі відмінності в кількісному вмісті фрагментів мінералу, отриманих при аналізі μ -PIXE і SEM-EDX методами, можна пояснити деякими особливостями цих методів[3].

При аналізі основного елементного складу фрагментів мінералу (1-7) μ -PIXE та SEM-EDX методами виявлено наявність, окрім основних елементів (U, O, Ca), достатньо високий вміст Na, Al, Si (табл.1), що можна пояснити частковим захопленням альбіту що міститься ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) через малу товщину і розриви уранових плівок. Обома методами також виявлено наявність у мінералі ванадію: $(0,73 \pm 0,12)$ мас.% - по SEM-EDX та $(1,08 \pm 0,22)$ мас.% - по μ -PIXE. Це не дивно, оскільки ванадій являється постійною домішкою Са-уранініту[4].

Як і слід було очікувати із теоретичних міркувань, метод PIXE під дією протонів виявився більш чутливим до вмісту малих елементів (P, S, Pb, Cu, Mg). У всіх спектрах був зафіксований свинець у кількості $(1,27 \div 1,84)\%$, в той час як електронним зондом лише водному (1,42%).

Визначення концентрації свинцю в зразках дозволило зробити оцінку віку мінералу в припущенні радіогенного походження всього свинцю. Така оцінка базується на наявних даних визначення ізотопного складу свинцю в рудах родовищ даного регіону [4].

Результати оцінки віку кальцієвого уранініта для 7-ми досліджуваних методом μ -PIXE фрагментів мінералу представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Визначення віку кальцієвого уранініту по вмісту свинцю та урану

№ фрагмента	Pb, мас. %	U, мас. %	t, мільйони років
1	0,78	61,2	$0,091 \pm 0,007$
2	1,84	64,0	$0,202 \pm 0,013$
3	1,40	67,5	$0,147 \pm 0,012$
4	1,14	68,3	$0,118 \pm 0,008$
5	1,23	61,4	$0,142 \pm 0,006$
6	1,15	62,5	$0,130 \pm 0,007$
7	1,24	61,4	$0,143 \pm 0,006$

ВИСНОВКИ

У роботі проведено кількісний і якісний аналіз фрагментів плівки мінералу Са-уранініту методами SEM-EDX та μ -PIXE. Показано, що інформація про якісний вміст переважаючих елементів (U, Ca, O) і незначних домішок (Si, Na, Al, V), отримана за допомогою методу μ -PIXE добре погоджується з SEM-EDX.

Представлені переваги методу μ -PIXE у знаходженні слідових домішок елементів (P, S, Pb, Cu, Mg) в досліджуваних фрагментах плівки кальцієвого уранініта. На підставі аналізу спектрів SEM-EDX та μ -PIXE можна зробити висновки про те, що метод μ -PIXE дозволяє визначати деякі слідові елементи (P,

S, Fe, Pb, Cu, Mg) яких не видно на спектрі SEM-EDX, ці елементи можуть бути важливими для характеристики зразку. Ця особливість методу μ -PIXE пов'язана з тим, що цей метод в силу своїх фізичних властивостей має фон менший в 2 рази а ніж в методі SEM-EDX.

На підставі отриманої малої концентрації свинцю за допомогою метода μ -PIXE, і на підставі того, що розподіл Pb по всій області фрагментів мінералів має рівномірний характер, можна зробити припущення о радіогенному утворенні свинцю. На підставі цього припущення визначення концентрації свинцю в співвідношенні до концентрацій урану у всіх зразках дозволило зробити оцінку віку кальцієвого уранініта, яка складає $t = (0,137 \pm 0,05)$ мільярдів років.

Література

1. Вальтер А.А., Писанский А.И. О природе кальцийсодержащего уранинита // Доповіді НАН України, 2008. – №9. – С. 106-109.
2. Анализ частиц шероховатых поверхностей // Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. (под ред. В.И. Петрова). – Т.2. – М: «Мир», 1984. – С. 41-56.
3. D.V. Magilin, A.G. Ponomarev, V.A. Rebrov, N.A. Sayko, K.I. Melnik, V.I. Miroshnichenko, V.Y. Storizhko. Performance of the Sumy nuclear microprobe with the integrated probe-forming system. Nucl. Instr. and Meth Res. B 267 (2009) pp. 2046-2049.
4. Щербак Д.Н. Геохронология эпох активизации урана // Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины (под ред. Белевцева Я.Н.и Коваля В.Б.) – Киев: Наукова думка,1995. – С. 211.

***Анотація.** Великодна В.В. Дослідження ураномістких мінералів зондовими методами μ -PIXE та SEM-EDX. у даній роботі проводилось порівняльне вивчення складу кальцієвого різновиду уранініта (нового різновиду мінералу уранініта) методами μ -PIXE та SEM-EDX. Досліди проводились на експериментальній установці ядерного скануючого мікрозонду.*

***Ключові слова:** уранініти, метод PIXE, зондові методи, радіогенне походження.*

***Аннотация.** Великодная В.В. Исследование ураносодержащих минералов зондовыми методами μ -PIXE и SEM-EDX. В данной работе проводилось сравнительное изучение состава кальциевой разновидности уранинита-(Ca) (новой разновидности минерала уранинита) методами - μ PIXE и SEM-EDX. Опыты проводились на экспериментальной установке ядерного сканирующего микрзонда.*

***Ключевые слова:** уранинит, метод PIXE, зондовые методы, радиогенное происхождения.*

Summary. *Velikodnaya V.V. A study of calcium varietie of uraninite by SEM-EDX and micro-PIXE. In this work was conducted a comparative study of the composition calcium varietie of uraninite by y SEM-EDX and micro-PIXE. Experiments were carried out on the experimental installation nuclear scanning microprobe.*

Keywords: *uraninite, a method of PIXE, probe techniques, radiogenic origin.*