

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

А.В. Волостнов

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
РАДИОАКТИВНЫХ РУД И МИНЕРАЛОВ**

Учебное пособие

Издательство
Томского политехнического университета
2010

УДК 553.495(075.8)

ББК 26.341.5я73

В67

Волостнов А.В.

В67 Методы исследования радиоактивных руд и минералов: учебное пособие / А.В. Волостнов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 162 с., 5 табл., 45 ил.

В пособие изложены научные и физические основы химических, оптических, спектральных, ядерно-физических методов анализа. Даны методические особенности их применения при исследовании элементного, изотопного и фазового состава радиоактивных руд и минералов.

Рассмотрены основные аналитические методы, применяющиеся в геолого-разведочных процессах, показана их роль в установлении химического и фазового состава самых разнообразных, часто очень сложных природных, а также искусственных соединений. Показана роль аналитических методов в решении различных геологических и технологических задач. Особое внимание уделено рассмотрению современной аппаратной базы. Рассмотрены вопросы метрологических характеристик в аналитических работах и пробоподготовки.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальностям связанным с разведкой, поисками и разработкой радиоактивного сырья, а также с экологическими специальностями.

УДК 553.495(075.8)

ББК 26.341.5я73

Рецензент

Доктор геолого-минералогических наук, профессор

Г.М. Комарницкий

© ГОУ ВПО НИ ТПУ, 2010

© Волостнов А.В., 2010

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2010

Оглавление

Введение	5
I. Метрологические основы аналитических работ	6
Глава 1. Метрологические характеристики	6
1.1. Природа и типы погрешностей	6
1.2. Метрологические характеристики аналитических методик	7
1.3. Требования к качеству аналитических работ	8
1.4. Аттестация аналитических методик	11
1.5. Методика метрологического контроля	11
Глава 2. Стандартные образцы состава	13
II. Основы пробоподготовки	16
Глава 1. Подготовка проб для аналитических и минералогических исследований	16
Глава 2. Изготавление шлифов, аншлифов, брикетов и других припоратов	26
2.1. Изготовление шлифов и аншлифов	26
2.2. Подготовка объектов для РЭМ	31
2.3. Изготовление иммерсионных препаратов	32
Глава 3. Подготовка пробы для качественного микрохимического анализа	32
III. Методы изучение фазового состава радиоактивных руд и минералов	35
Глава 1. Оптические методы изучения вещества	35
1.1. Определение отражательной способности	36
1.2. Измерение микротвердости	39
1.3. Определение показателя преломления	41
Глава 2. Микрохимические реакции на уран и торий	45
2.1. Определение урана	46
2.2. Определение тория	50
Глава 3. Метод отпечатков	52
Глава 4. Люминесцентный анализ	55
4.1. Свойства люминесценции	55
4.2. Фотолюминесценция	60
Глава 5. Методы электронной микроскопии	65
5.1. Общие сведения об электронной микроскопии	65
5.2. Просвечивающая электронная микроскопия	69
5.3. Растровая электронная микроскопия	72
5.4. Электронно-зондовый микроанализ	77

Глава 6. Термический анализ	81
Глава 7. Рентгено-структурный анализ	91
Глава 8. Радиографические методы	99
8.1. Классификация радиографических методов	99
8.2. Макрорадиография	105
8.3. Микрорадиография	107
8.4. Осколочная радиография (f-радиография)	113
IV. Методы изучения элементного состава	118
Глава 1. Перлово-люминесцентный анализ	118
Глава 2. Спектральные методы	121
2.1. Эмиссионно-спектральный анализ	122
2.2. Атомно-эмиссионно спектральный с индуктивно связанной плазмой	126
2.2. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	129
2.4. Рентгеноспектральный анализ	134
Глава 3. Активационные методы	139
3.1. Нейтронно-активационный анализ	141
3.2. Метод запаздывающих нейтронов	144
3.2. Радиохимический анализ	147
Глава 4 Радиометрические методы	151
4.1. α -спектрометрия	152
4.2. β -спектрометрия	154
4.3. γ -спектрометрия	155
V Правила обращения с радиоактивными веществами	158

Введение

В последнее время в методах исследования вещественного и элементного состава, применяемых для изучения руд и минералов, произошли существенные изменения, связанные в основном со стремительным ростом технического прогресса. Внедрение новейших ядерно-физических и физико-химических методов исследования и современной электронной аппаратуры позволило значительно расширить возможности имеющихся методик, а также внедрить новые методы изучения радиоактивных руд и минералов.

Интенсивно развились локальные методы и различные виды спектроскопических исследований вещества, методы изучения элементного состава. Расширились возможности электронной микроскопии, широкое распространение получил рентгенофазовый анализ изучения минералов, пород и руд, усовершенствованы традиционные методы анализа, которыми ранее применялись в минералогии.

Это позволило более детально и в большем объеме проводить аналитические методы в геологические исследования. Кроме того, с помощью современных методов появилась возможность устанавливать существование повышенных концентраций интересующих элементов, определять формы их нахождения, размеры, масштабы, характер оруденения, комплекс входящих в него компонентов и многое другое.

Методы исследования вещественного и минерального состава являются составной частью всего геологоразведочного процесса. От качества этих исследований зависят степень детальности изучения месторождений полезных ископаемых, качество поисковых работ, установление и выдвижение новых видов минерального сырья, повышение комплексности использования недр, развитие новых прогрессивных технологических схем и повышение извлечения полезных ископаемых.

Настоящее учебное пособие рассматривает основные методы применяющиеся для изучения радиоактивных руд и минералов в современных исследованиях. В целом для изучения радиоактивных руд и минералов применяются общепринятые методики, однако имеются и узконаправленные методы, использующиеся только для изучения радиоактивных объектов. Все разделы учебного пособия написаны по единому плану, включающему теоретические основы метода, характеристику применяемой современной аппаратуры, методику проведения исследований и предъявляемые к ним метрологические требования. Списки литературы для удобства пользователей даны в конце разделов и охватывают только основные фундаментальные обобщающие работы, опубликованные в разное время.

I. Метрологические основы аналитических работ

Количество информации, извлекаемой из данных анализа, определяется их достоверностью, т.е. степенью соответствия полученного содержания компонента в анализируемом веществе действительному. *«Всякий экспериментальный результат следует рассматривать как приближение к оценке количества, которое остается неизвестным»* [3].

Глава 1. Метрологические характеристики

1.1. Природа и типы погрешностей

Даже при идеально выполненном анализе заказчик (геолог или технолог), распространяя результаты определения компонента в аналитической пробе на некоторый материальный объект, геологическую или технологическую пробу, делает вывод с определенной погрешностью. Величина ее зависит от правильности подготовки и выполнения программы опробования или проведения технологической операции.

Погрешность результата определения выражается разницей между результатом определения и истинным содержанием определяемого компонента. Погрешности результатов измерений имеют различное происхождение. В связи с этим необходимо установить природу и тип погрешностей, влияющих на результат анализа.

Систематическая погрешность – это составляющая погрешности измерения, остающаяся постоянной или закономерно изменяющаяся при повторных измерениях одной и той же величины и не устранимая путем усреднения результатов многократных измерений (определений). Она вызывается факторами, действующими одинаковым образом при многократном повторении одних и тех же определений, такими как отсев мелких фракций при отборе проб, влияние мешающих определению элементов в ходе анализа, неправильная калибровка прибора и т. д.

Случайная погрешность (или отклонение) – это составляющая погрешности измерения, изменяющаяся случайным образом при повторных измерениях. Алгебраическая сумма случайных погрешностей стремится к нулю при увеличении числа измерений (определений). Они могут быть вызваны как неконтролируемыми случайными факторами, действие которых неодинаково в каждом измерении, например, влияние температуры окружающей среды на ход анализа, колебание воздуха при взвешивании, так и контролируемые случайными факторами, например, исполнители, приборы и т. д.

Грубая погрешность измерения (грубый промах) – это такая погрешность измерения, которая существенно превышает ожидаемую при данных условиях. Источником их является грубое нарушение условий проведения измерения. Например, заражение пробы, проведение анализа не по инструкции и т. д. Промахи из рассмотрения исключают как аномальные результаты.

В зависимости от совокупности объектов анализа и организации эксперимента систематические ошибки могут приобретать случайный характер, и постоянный фактор, влияющий на результат измерения, может быть переведен в разряд случайных. Например, при анализе одной аналитической пробы все результаты могут быть завышены. Если проб много и они различаются по валовому составу, знак погрешности может меняться, т. е. погрешность, обусловленная влиянием валового состава, может рассматриваться как случайная.

Таким образом погрешности результатов измерения неизбежны. Важно уметь оценить их с учетом требований к достоверности параметров при решении конкретных задач [2].

1.2. Метрологические характеристики аналитических методик

Рассмотрим основные метрологические характеристики аналитических методик, используемые при оценке качества аналитических измерений.

Правильность методики анализа характеризуется отклонением среднего результата большого числа измерений от надежно установленного (действительного) содержания компонента в пробе. Чем меньше систематическая погрешность, тем выше правильность анализа.

Воспроизводимость методики анализа характеризуется рассеянием результатов анализа относительно их среднего значения. В общем случае различают внутрилабораторную воспроизводимость (за длительный и короткий промежуток времени) и межлабораторную воспроизводимость.

Точность измерений качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины. Это понятие включает в себя понятие правильности и воспроизводимости анализа. Метрологического значения оно не имеет, обычно употребляется для характеристики качественного признака результата (точный анализ – неточный).

Достоверность результата определяется вероятностью, с которой результат (или параметр) попадает в определенный интервал, содержащий истинное значение. Так, например, среднее значение более достоверно, чем единичное измерение.

Предел обнаружения – минимальное содержание, начиная с которого аналитический сигнал значимо превосходит фоновый.

Чувствительность методики анализа – отношение прироста аналитического сигнала к вызывающему его приросту содержания определяемого компонента.

Диапазон измеряемых содержаний – область содержания определяемого компонента, для которой нормированы допускаемые погрешности анализа.

Предел определяемых содержаний – наибольшее или наименьшее значение диапазона определяемых содержаний.

Эти понятия лежат в основе метрологической оценки аналитических измерений и контроля за ходом аналитического процесса. Процесс называется подконтрольным, если с заданной доверительной вероятностью погрешность результатов определений не превышает ее нормированное значение. Нормированное значение погрешностей (допуски) устанавливают либо из статистических соображений, учитывающих метрологические характеристики методик анализа, либо на основании требований заказчика. В последнем случае подбирают такие методики анализа, метрологические характеристики которых позволяют обеспечить эти требования [2].

1.3. Требования к качеству аналитических работ

Круг и объем решаемых задач, многообразие и сложность объектов, количество определяемых компонентов, широкий диапазон их содержаний – все это привело к тому, что для решения геологических задач применяются практически все современные аналитические методы. По мере расширения и усложнения задач геологических исследований число методик растет. В настоящее время только в производственных аналитических лабораториях применяется более 400 методик.

Правильная постановка аналитической задачи, рациональный выбор методик для их решения во многом могут способствовать повышению эффективности геологических исследований, сокращению сроков их проведения и в то же время обеспечивают необходимую

полноту информации. Одним из важнейших моментов при этом является объективное обоснование требуемой точности анализа [Метод]

Разработка требований к качеству аналитических работ должна вытекать, с одной стороны, из задач, для которых используются полученные аналитические результаты, с другой, из возможностей современной аналитической службы. При этом необходимо иметь в виду и экономическую сторону этой проблемы.

Такой подход предусматривает определение цели исследования, установление логической связи между различными этапами исследования, поиск решения с учетом ограничений и вероятных экономических оценок результатов.

При определении требуемой точности методики анализа необходимо учитывать влияние присущих ей погрешностей на достоверность определяемых геологических и технологических параметров. При этом следует исходить из того, что изучение элементного и минерального состава во всем его многообразии является составной частью единого геологоразведочного процесса, и, следовательно, требования к методикам должны быть таковы, чтобы обеспечить наиболее эффективное выполнение стоящих перед геологическими исследованиями задач.

При решении различных задач могут быть предъявлены различные требования к качеству аналитических работ. В некоторых случаях решающими являются экспрессность и низкая стоимость получения результатов при ослабленных требованиях к их воспроизводимости. В случаях, когда требуется только относительное сравнение результатов, ослаблены требования к их правильности. Но для ряда задач необходимы воспроизводимость и правильность результатов, соответствующие прецизионным методикам анализа.

Все методики должны быть расклассифицированы в зависимости от значения их метрологических характеристик. Средний достигнутый уровень аналитических работ по точности существующих методик характеризует определенную группу методик. В предлагаемой классификации (табл. 1) все лабораторные методики анализа в зависимости от их воспроизводимости делятся на восемь категорий. Для каждой категории анализов указана характеристика их воспроизводимости и некоторые другие показатели [1].

Метрологическая оценка методик анализа, выявление факторов, вызывающих погрешности при аналитическом измерении, уменьшение

величины этих погрешностей, оперативный контроль качества могут быть выполнены разными способами. Наиболее эффективным аппаратом для этих целей является аппарат математической статистики и теории вероятностей [2].

Таблица 1

Классификация лабораторных методов анализа минерального сырья [1]

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость метода анализа	Коэф. к доп. сред. квадрат. отклонению
I	Особо точный	Среднеквадратическое отклонение результатов определений должно быть в три раза меньше допустимого	0,33
II	Полный анализ горных пород и минералов: а) рядовой	Среднеквадратическое отклонение при определении отдельных компонентов не должно превышать, если определены все компоненты, содержание которых в пробе выше 0,1 %, должна лежать в интервале $99,5 \pm 1,5\%$ Сумма компонентов, если определены все компоненты, содержание которых в пробе выше 0,01 %, должна лежать в интервале $99,9 \pm 1,5\%$	1
	б) с повышенной точностью	Среднеквадратическое отклонение результатов определения главных (содержание более 5 %) компонентов должно быть в три раза меньше допустимых	0,33
		Среднеквадратическое отклонение результатов определения остальных компонентов не должно превышать допустимого. Сумма компонентов, если определены все компоненты, содержание которых в пробе выше 0,1 %, должна составлять $99,5\% \pm 0,8\%$, а если определены все компоненты, содержания которых в пробе выше 0,01 %, – $99,9 \pm 0,8\%$	1
III	Рядовой анализ проб	Среднеквадратическое отклонение результатов определений не должно превышать допустимое	1
IV	Рядовой анализ с пониженными требованиями к точности	Среднеквадратические отклонения результатов определений могут превышать допустимые в два раза, но не могут быть более 30 %	1–2
V	Особо точный анализ проб с низким содержанием определяемых компонентов	Среднеквадратические отклонения результатов определений должны быть в два раза меньше допустимых	0,5
VI	Анализ рядовых проб с низкими содержанием определяемых компонентов	Среднеквадратическое отклонение результатов не должно превышать удвоенного допустимого отклонения, но не может быть более 30%	1–2
VII	Полуколичественный	Воспроизводимость определений соответствует 4–10 цифрам на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68 %	1–2
VIII	Качественный	Точность определений не нормируется	1–2

1.4. Аттестация аналитических методик

Эффективный метод аналитического контроля должен обеспечить достоверное, в самом широком смысле этого слова, определение содержаний компонентов в анализируемом образце.

Для того чтобы комплексная аналитическая лаборатория могла на достаточно высоком уровне производить анализы любых горных пород и видов минерального сырья с определением компонентов во всем интервале их природной изменчивости, в распоряжении лабораторий должно иметься большое количество прописей методик анализа.

Без полной методической и метрологической характеристики этого множества методик весьма трудно подобрать оптимальный вариант анализа, который наиболее полно соответствовал бы данному виду минерального сырья, обеспечивал бы требуемую для данной задачи точность определений и был бы не слишком дорогим. Систематизация и унификация сведений по основным характеристикам методик анализа имеют первостепенное значение для решения этой проблемы – выбора рационального комплекса методов в конкретной ситуации.

Большинство методик, описанных в литературе (и даже тех, которые утверждены ГОСТами или рекомендованы для применения в определенной отрасли), как правило, не содержат достаточно подробной метрологической характеристики и экономической оценки. Поэтому необходимо произвести их объективную оценку и полную метрологическую аттестацию всех используемых в аналитических лабораториях методик анализа.

Аттестация методик ведется по единому плану, а данные сводятся в единый документ – «Метрологический аттестат аналитической методики» (МААМ). Сопоставление нескольких аналитических аттестатов (дополненных экономическими характеристиками) позволит легко произвести выбор наиболее оптимальной в данной ситуации методики анализа [2].

1.5. Методика метрологического контроля

Методы контроля, предназначены для оценки качества аналитических определений при массовой работе. Предполагается при этом, что все аналитические методики, используемые в лаборатории, прошли предварительно метрологическую оценку, как при их разработке, так и на стадии внедрения. Однако любая методика анализа может дать неудовлетворительные результаты при его плохом, нетщательном выполнении. Все аналитические методики должны постоянно находиться под контролем.

Выделяют два вида метрологического контроля внутрилабораторный и внешний лабораторный контроль.

Внутрилабораторный контроль воспроизводимости основан на методах выборочного контроля качества. Доказано, что хороший выборочный метод, по которому контролируется лишь небольшая часть контролируемой партии, создает представление о качестве работ ненамного хуже, чем 100 % контроль.

Математико-статистические выборочные методы контроля позволяют еще до его проведения точно установить объем выборки, т.е. число шифруемых проб, и оценить ошибку, совершаемую при принятии решения относительно данной партии [4]. Для того чтобы по результатам выборки можно было сделать достаточно точное заключение о качестве анализа всей партии, выборка должна быть представительной, т.е. должна как можно лучше отражать свойства всей партии. Выборка формируется из проб, отбираемых от партии случайно.

Важнейшими параметрами одновыборочного плана контроля качества являются объем выборки и приемочное число. Метод однократной выборки наиболее прост в организационном отношении, обеспечивает минимум затрат лаборатории на организацию контроля по сравнению с методом двукратной выборки или последовательного контроля и требует минимума времени для принятия решения о годности или забраковании партии. Внутрилабораторный контроль является единым для всех видов количественных лабораторных определений отдельных компонентов полезных ископаемых и горных пород.

Внутрилабораторный контроль обеспечивает выдачу данных количественного анализа партии рядовых проб с точностью (воспроизводимостью) не хуже регламентируемой допусками внутрилабораторного контроля соответствующей категории анализа, причем результаты анализа могут содержать в среднем; 6,5 % статистически расходящихся, т.е. не укладывающихся в допуск, индивидуальных результатов анализа, но не более 7 % (приемочный уровень качества).

Внутрилабораторный контроль служит одним из средств оценки качества работы лаборатории в целом (оценивается относительным числом или процентом забракованных партий анализа к общему числу партий, проанализированных лабораторией).

Внутрилабораторный контроль выявляет недоброкачественный анализ проб данной партии путем выборочного повторного анализа части проб этой партии. Соответствие качества результатов анализа данной партии заданному устанавливается по стандартным таблицам выборочного контроля.

Если внутренний лабораторный контроль направлен на оценку воспроизводимости аналитических работ, то внешний контроль предназначен для оценки правильности результатов – точнее, для оценки систематических расхождений между результатами определений, произведенных либо в разных лабораториях, либо по разным методикам.

Так как внешний контроль рассчитан на методики, применяющиеся для массовых определений и предварительно прошедшие метрологическую аттестацию и имеющие определенную категорию классификации, то он характеризует не методику анализа, а правильность ее применения.

Систематические расхождения оцениваются по величине средних разностей между данными основной и контролирующей лабораторий или между данными основной и контрольной методик.

На внешний лабораторный контроль направляют пробы, прошедшие внутренний лабораторный контроль и имеющие, следовательно, два результата анализа.

При формировании партии проб для внешнего контроля они классифицируются по интервалам содержаний контролируемого компонента. В один интервал можно объединять пробы, различающиеся по содержаниям на полпорядка. Внешний лабораторный контроль выполняется из двух навесок [2].

Глава 2. Стандартные образцы состава

С развитием технического прогресса все в большей мере применяются физические методы изучения состава, которые являются относительными и требуют градуировки аппаратуры.

Наряду с этим актуальными являются вопросы обеспечения единства измерений химического состава минерального сырья и объективной метрологической оценки методов анализа. Одним из способов решения этих задач является использование стандартных образцов состава (СОС) минерального сырья.

Стандартные образцы химического состава минерального сырья представляют собой специальным образом приготовленные материалы, в которых с необходимой точностью установлено содержание всех компонентов или части их.

Номенклатура стандартных образцов состава минерального сырья должна быть такова, чтобы минимум стандартных образцов обеспечивал контроль правильности результатов анализа всего многообразия объектов и материалов, с которыми сталкиваются аналитики геологической службы. В то же время она должна отражать природную изменчивость минерального сырья и продуктов его переработки.

Для большей части средств измерения существуют системы соподчинения образцовых мер и поверочные схемы контроля измерений.

Аттестационные анализы стандартных образцов выполняются в основном методами III категории классификации, поэтому при составлении системы соподчинения стандартных образцов погрешность аттестационных анализов принята равной погрешности анализов III категории. Предполагается, что стандартные образцы высшего разряда должны быть аттестованы с максимально возможной точностью. Погрешность аттестации должна быть меньше или равна 0,2 погрешности рабочих измерений (анализов III категории).

Для обеспечения такой погрешности аттестации необходимо иметь не менее 25 независимых результатов. За независимый результат принимают средний результат из параллельных определений, выполненных в одной лаборатории одним методом. Если лаборатория выполнила определения, например, тремя принципиально разными методами, то считают, что получено три независимых результата.

При использовании стандартных образцов следует иметь в виду, что поскольку единичный результат любого определения неизбежноотягчен случайными ошибками, то и при анализе стандартных образцов не следует ожидать полного совпадения результатов рядовых определений с аттестованными характеристиками, тем более что и они определены также с погрешностями, указанными в свидетельствах. Следовательно, для того чтобы судить о качестве выполнения данного определения элемента в СОС, следует применять статистические критерии.

Изготовление стандартных образцов состава минерального сырья заключается в отборе материала, его измельчении и перемешивании (гомогенизации) с последующей оценкой однородности распределения компонентов, установлении содержания элементов на основании проведения межлабораторного аттестационного анализа [2].

Используемая и рекомендуемая литература

1. Классификация методов анализа минерального сырья. Методические указания НСАМ № 11. – М.: ВИМС, 1975.
2. Методологические основы исследований химического состава горных пород, руд и минералов. / Под. ред. Г.В. Остроумова. – М.: недра, 1979. – 400 с.
3. Шоу Д.М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород. Пер. с фран. – М.: Недра, 1962.
4. Шторм Р. Теория вероятностей, математическая статистика, статистический контроль качества. Пер. с нем. – М.: Мир, 1970.

II. Основы пробоподготовки

Глава 1. Подготовка проб для аналитических и минералогических исследований

Большое число имеющихся методов исследований предопределяет разнообразие видов проб и способов их подготовки к соответствующим анализам. При этом пробы могут существенно отличаться по массе, степени измельчения, фазовой неоднородности и т. д. [5].

Подготовка материала к анализу – важнейшее звено, от которого в значительной степени зависят правильность результатов анализа материала и достоверность конечных итогов изучения геологических и технологических объектов.

Это звено включает как минимум три этапа (рис. 1):

- отбор от объекта начальной (генеральной) пробы;
- приготовление так называемой конечной разведочной пробы;
- приготовление аналитической пробы.

Масса начальной (генеральной) пробы должна по возможности составлять небольшую часть объекта, иначе резко возрастают все затраты на пробоотбор и пробоприготовление, и отражать существенные признаки объекта. Большие, так называемые валовые, пробы руд достигают 0,5–5 т, а иногда десятков и сотен тонн, однако, как правило, они составляют 1–50 кг.

Все вопросы приготовления конечной разведочной пробы, ее разделения, а также внутреннего контроля, сдачи в аналитическую лабораторию, решаются геологом (соответственно технологом) и выполняются им или по его указанию. Главная задача этого звена – измельчение и уменьшение начальной массы взятого материала до некоторой конечной величины. При этом необходимо сохранить существенные признаки материала, взятого от объекта. Некоторые свойства материала утрачиваются. Например, при тонком истирании не сохраняются размеры зерен минералов, характеризующие исходный материал, а иногда нарушаются и первичные минеральные формы нахождения компонентов. Такого рода нарушениями свойств материала при подготовке к анализу обычно приходится пренебрегать.

Разделяя конечную разведочную пробу, получают геологический дубликат, сохраняемый для специальных целей, и лабораторную пробу, направляемую в аналитическую лабораторию в качестве рядовой пробы. Для выборочного внутреннего геологического контроля точности анализа в том же порядке, что и рядовая, но под шифром в лабораторию может быть направлена контрольная проба.

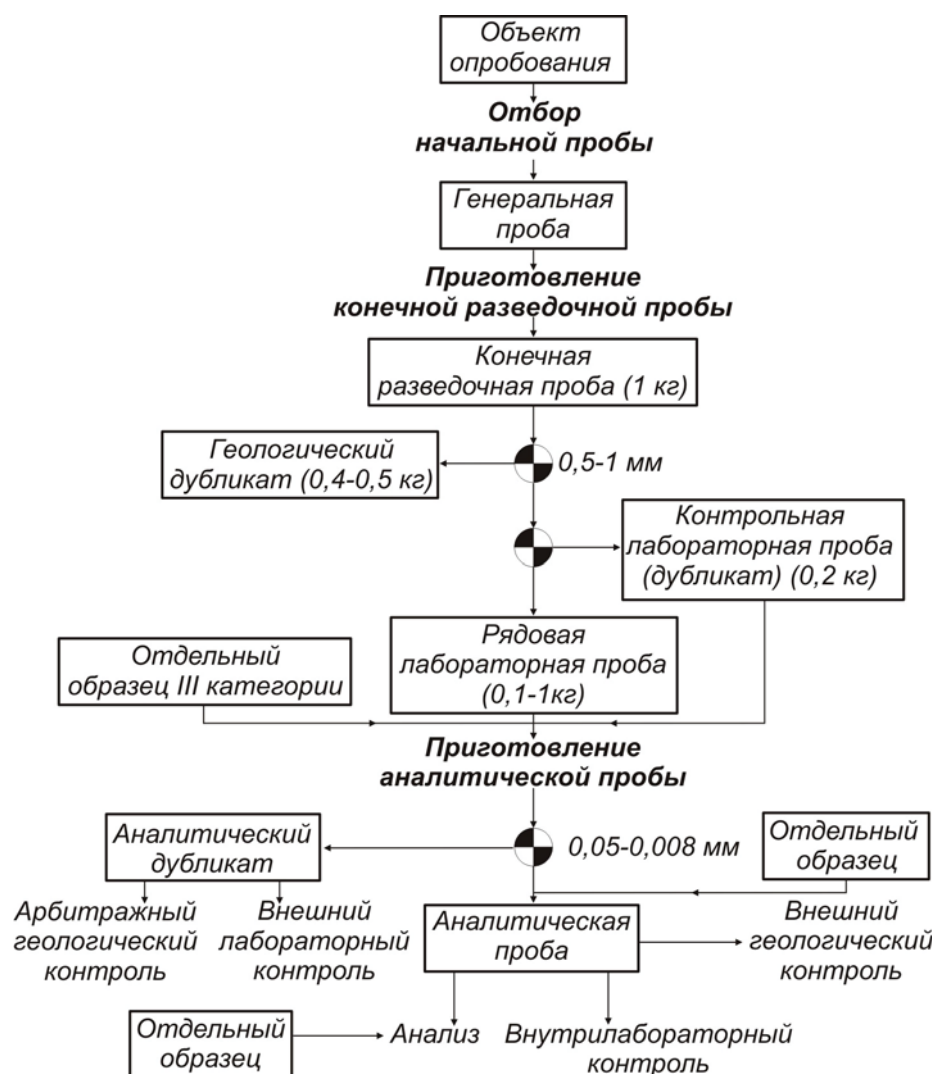


Рис. 1. Схема организации аналитического опробования [5]

Проблемы лабораторного пробоприготовления материала к анализу тесно связаны с проблемой взятия (отбора или выбора) начальной пробы. Лабораторное пробоприготовление, как совокупность процессов и операций, осуществляемых над лабораторной пробой, есть непосредственное продолжение соответствующих процессов и операций, осуществляемых над начальной пробой. Поэтому в лабораторном пробоприготовлении неизбежно наследуются определенные черты и особенности предшествующих процессов и операций.

Лабораторная проба должна соответствовать среднему составу генеральной пробы и быть достаточной для анализа и контроля (должна быть представительной).

Понятие представительности является краеугольным камнем теории опробования и ее практического применения. Для проведения процессов и операций пробоприготовления, обеспечивающих представительность анализируемой пробы, не принципиально, являлась ли начальная проба частной (штуф, керн и т.п.) или составлена из совокупности частных проб (сколков) – общая или сборная проба. Начальные пробы неповторимы. С процессом взятия начальной пробы могут быть связаны наиболее серьезные ошибки опробования. Непредставительную пробу не имеет смысла анализировать [4].

При аналитическом опробовании надежная масса пробы Q (в кг), обеспечивающая ее представительность при наибольшем размере кусков или частиц материала d (в мм), определяется по известной формуле сокращения Ричардса-Чеччота:

$$Q = Kd^2, \quad (1.1)$$

которая следует из более общей формулы Демонда–Харфельдаля:

$$Q = Kd^a, \quad (1.2)$$

где K – эмпирический коэффициент пропорциональности (от 0,02 до 1), a – эмпирический показатель степени (от 1,5 до 2,7).

При лабораторном пробоприготовлении контролируют массу пробы, обеспечивающую ее представительность, режим обработки материала, потери и загрязнение материала.

Кроме того, при приемке лабораторной пробы, проверяется отсутствие в материале инородных предметов, сохранность упаковки, наличие избыточной влажности, правильность маркировки.

Аналитическая проба – лабораторная проба, измельченная до требуемого анализом размера частиц 0,05–0,08 мм и сокращенная до массы, из которой берутся навески для анализа и контроля. Она готовится аналитической лабораторией с учетом заказа по видам анализа. Лаборатория готовится также аналитический дубликат для внешнего лабораторного контроля и в отдельных случаях для арбитражного геологического контроля.

Процесс подготовки проб к исследованиям обычно включает операции стадийного измельчения (дезинтеграции) исходного материала, ее многократного просеивания, перемешивания (гомогенизации) и сокращения. Главная задача подготовки проб состоит в том, чтобы из исходной пробы путем ее последовательного измельчения, перемешивания и сокращения получить представительную пробу или навеску для анализа.

При минералогических исследованиях сокращение исходной пробы, а следовательно, и минимальная масса вещества для анализа

лимитируется начальной (природной) крупностью зерен анализируемых минералов и их содержанием в пробе. Весьма тонкое измельчение минералов в ходе дезинтеграции проб может привести к искажению или к полному исчезновению кристалломорфологических особенностей зерен минералов, являющихся важным диагностическим и типоморфным их признаком [5].

Традиционные схемы подготовки проб к исследованию включают дезинтеграцию, т.е. разрушение кускового материала (преимущественно механическим способом), классификацию полученного продукта по заданной крупности, перемешивание измельченного материала и его стадийное сокращение. Дальнейшие операции по подготовке проб к различным видам исследований могут заключаться в выделении мономинеральных фракций, в получении обогащенных теми или иными минералами концентратов и изготовлении на их основе препаратов для микроскопического исследования (брикетов), наконец, в подготовке мономинеральных фракций к элементному анализу или к любому другому виду специальных исследований.

Для крупного дробления проб, как правило, используются щековые дробилки (рис. 2). Среднее дробление осуществляется в основном в валковых дробилках (рис. 3), реже – в молотковых (рис. 4).

Щековые дробилки действуют по принципу раздавливания материала между двумя металлическими щеками. Фактором регулировки режима дробления является размер разгрузочной щели между щеками. Режим дробления оценивается по фактическим характеристикам гранулометрического состава продуктов дробления и распределению в них свободных минералов и сростков. Во избежание переизмельчения пробы и полезных минералов дробление осуществляется в несколько приемов при последовательном уменьшении величины разгрузочной щели и при непрерывной полной загрузке питателя дробилки исходной пробой. Такой способ питания дробилки по сравнению с покусковой загрузкой существенно улучшает характеристику гранулометрического состава дробленого продукта, вдвое повышая выход заданного рабочего класса. Ухудшение показателей при покусковой загрузке объясняется быстрым проскальзыванием отдельных более уплотненных кусков материала в разгрузочную щель в тот момент, когда в зоне дробления находится незначительное количество мелкого материала. При полной загрузке питателя (бункера) мелкий материал, находясь в зоне дробления, способствует захвату, торможению и более полному разрушению крупных кусков пробы.

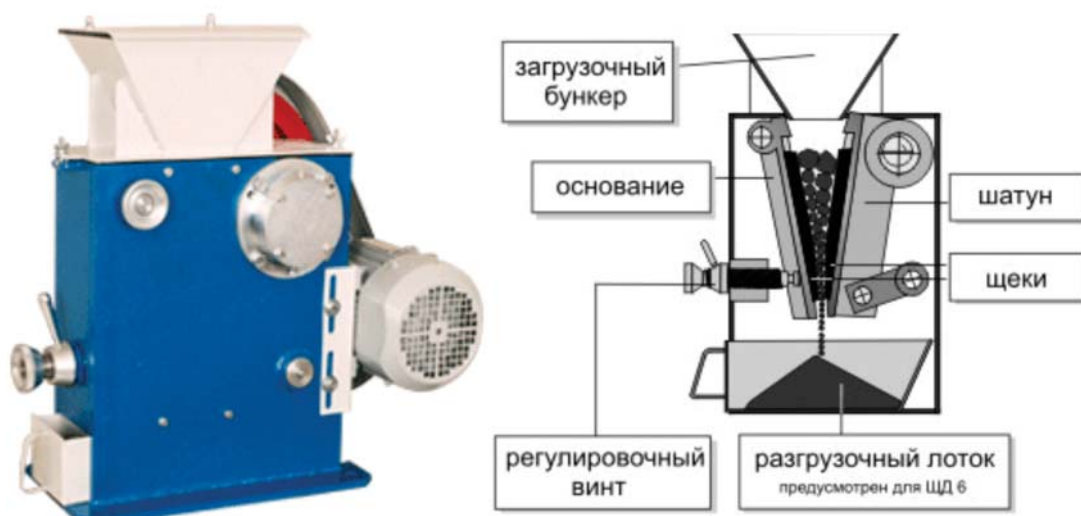


Рис. 2. Щековая дробилка ЩД6

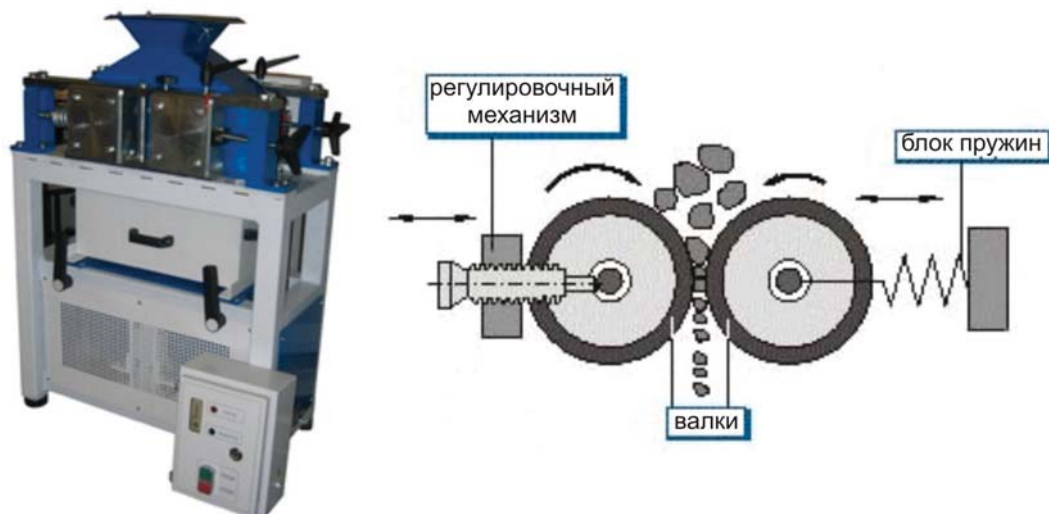


Рис. 3. Валковая дробилка ДВГ 200x125

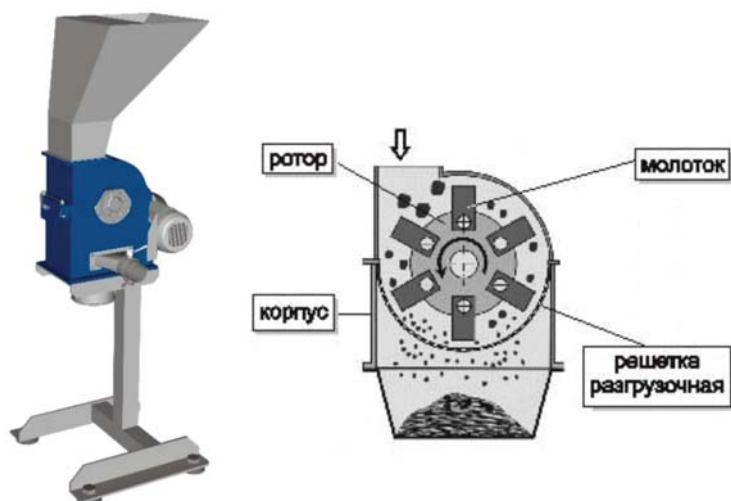


Рис. 4. Молотковая дробилка МД22

Щековые дробилки просты, их эксплуатация не сложна. Наиболее широко при лабораторных исследованиях используются щековые дробилки типа ДЩ 100Х60, ДЩ 150Х80 и ДЩ 150Х100.

Разрушение кусков пробы в валковых дробилках происходит в результате раздавливания материала пробы между вращающимися навстречу друг другу цилиндрическими валками. Крупность дробления материала регулируется величиной зазора между валками и силой, с которой валки прижимаются друг к другу. Измельчаемый материал должен загружаться в валковую дробилку равномерно по всей длине рабочей поверхности валков, так как неравномерность питания механизма затрудняет получение дробленого материала с заданной гранулометрической характеристикой. Размер кусков загружаемого в дробилку материала должен быть в 20 раз меньше диаметра валков.

Для более тонкого измельчения дробленых проб промышленность выпускает большое количество различных мельниц и истирателей. Для измельчения проб в водной среде используются стержневые (МЛ 48, МЛ 84) и шаровые (МЛ 62; МЛ 40, МЛ 75, МЛ 85) мельницы. Достигаемая в них степень измельчения материала зависит от времени обработки пробы, так и от размера и материала, из которого изготовлены размольные шары или стержни. Стержневые мельницы обеспечивают высокую тонину помола и однородность измельчаемого материала по гранулометрическому составу. Проведение операции измельчения в водной среде вносит определенные ограничения при подготовке проб к последующим исследованиям.

Для сухого измельчения проб массой до нескольких сотен граммов используются дисковые истиратели ИД 200, ЛДИ-60 (ЛДИ-209) (рис. 5), вибрационный истиратель ИВ-2, а также ступки механические СМБ и СМБМ конструкции ВИМС. Широко применяются в пробоподготовительных цехах и дисковые агрегатированные истиратели типа, ИДА 175 и ИДА 250. В ряде лабораторий используются центробежные кулачковые истиратели ЦИ-02 и ЦИ-05, в которых истирающие элементы – кольцо и два кулачка – выполнены из высокоустойчивого керамического материала инертного состава. Это исключает заражение проб металлом и повышает сопротивляемость измельчающих элементов абразивному износу. Степень измельчения материала в истирателе ЦИ-05 регулируется с помощью реле времени.

Хрупкие пробы измельчают на многопозиционных полуавтоматических виброистирателях карусельного типа ПВИ-2. В зависимости от механических свойств измельчаемого материала

регулируется время работы агрегата. Элементы автоматизации облегчают разгрузку и очистку механизма.

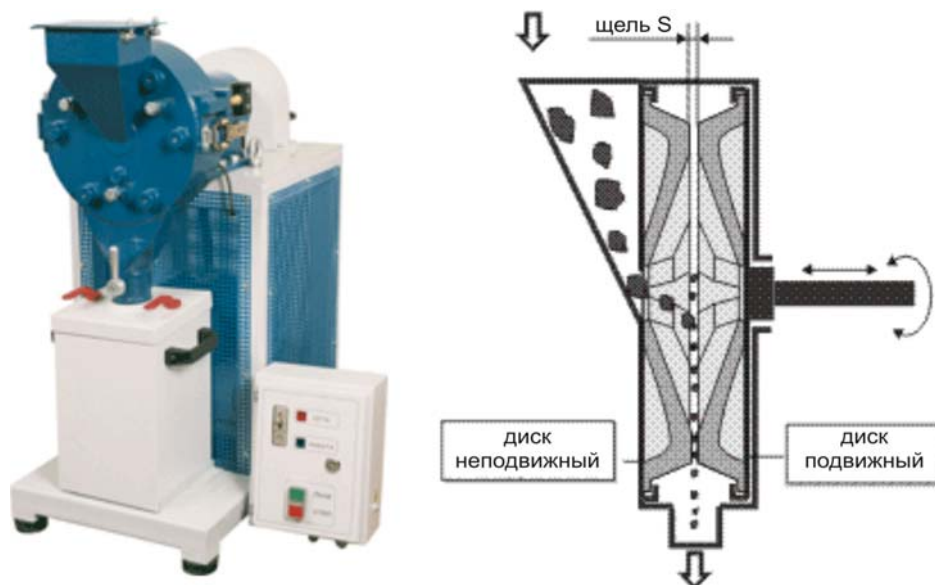


Рис. 5. Дисковый истиратель ДИ200

Для тонкого истирания малых навесок минералов при подготовке проб к элементному анализу пригодны ручные яшмовые или агатовые ступки. Начат серийный выпуск механических микроистирателей типа «Микрон» предназначенных для подготовки проб массой от 20 до 2000 мг. Этот механизм значительно повышает производительность труда на конечных стадиях подготовки проб к анализу.

При дезинтеграции проб любыми механическими способами следует учитывать возможность изменения первичного состава и свойств минералов под влиянием прикладываемых к материалу нагрузок. Режим и схему подготовки проб необходимо выбирать исходя из конкретных требований к тому или иному виду исследований, и в отдельных случаях следует отказываться от механических способов дезинтеграции, в ходе которых пробы подвергаются воздействию высоких температур, водной среды, локальных высоких давлений и т. д. Следует также учитывать возможность загрязнения проб продуктами «натира» рабочих деталей дезинтегрирующих механизмов.

Разнообразное оборудование для механизации операций по дроблению и тонкому измельчению геологических проб выпускается во многих странах. Наибольшей известностью пользуются изделия фирм Вибротехника, Nalko Techno и н.д., производящих малогабаритные щековые дробилки, мельницы, ступки, роторные, дисковые, планетарные, режущие и вибрационные мельницы. Несмотря на определенные успехи в разработке оборудования для измельчения проб

традиционными способами, базирующимися на механическом раздавливании минеральных зерен под воздействием прилагаемых извне сил, недостатки этих способов очевидны. Все механические системы для дезинтеграции материалов весьма энергоемки, не обеспечивают избирательного измельчения проб с максимальным раскрытием сростков минералов, вызывают значительное переизмельчение обрабатываемого материала, его загрязнение материалом рабочих деталей механизмов и, наконец, влияют на состав и физические свойства отдельных минералов, искажая их исходные значения. Поэтому все более активно ведутся поиски новых методов измельчения материалов, свободных от отмеченных недостатков.

К настоящему времени разработаны и внедрены в производство такие способы разрушения горных пород, как аэродинамический, пневмомеханический, ультразвуковой, термомеханический, электрогидравлический, электроимпульсный и т. д. При всем различии физических эффектов, лежащих в основе каждого из перечисленных способов, все они сводятся к созданию в разрушаемом материале полей напряжений, направленных на разрыв межмолекулярных связей и образование новых границ раздела. В каждом конкретном случае поля напряжений существенно различаются видом вызываемых ими деформаций: растяжения, сжатия, сдвига, разрыва, а также скоростью их протекания. Именно эти характеристики коренным образом влияют на эффективность того или иного способа разрушения материала. Важную роль в обеспечении процесса разрушения пробы играет также среда, в которой происходит дезинтеграция материала, так как она непосредственно связывает источник выделения и преобразования энергии с разрушаемым материалом. Таким энергоносителем может быть твердое тело, жидкость, газ, плазма или электромагнитное поле.

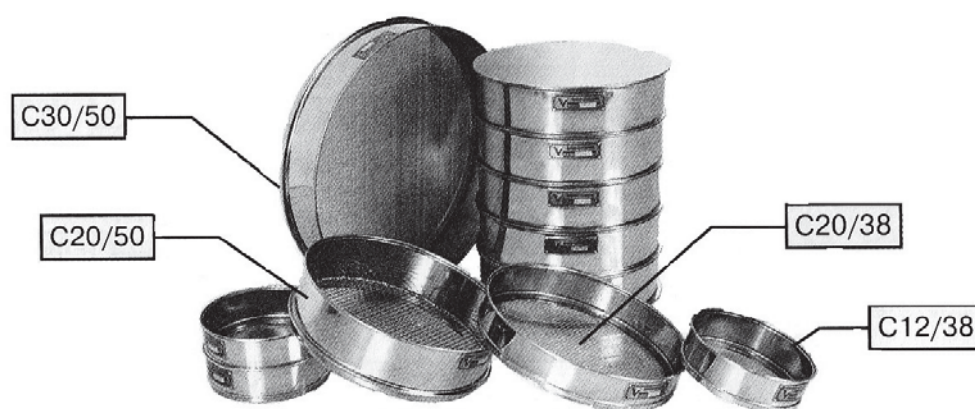


Рис. 6. Стандартные сита

Важная операция при подготовке проб к анализам – расситовка (классификация) дробленого материала. В большинстве лабораторий она осуществляется с помощью наборов стандартных сит (рис. 6) и механических вибрационных ситовых анализаторов. При большом объеме проб применяются лабораторные вибрационные грохоты типа ГР 50 (рис. 7)



Рис. 7. Вибрационный ситовой анализатор ГР50

Еще более трудоемкой и наименее механизированной является операция перемешивания и сокращения материала пробы. Большие пробы, как правило, перемешиваются перелопачиванием. Измельченный сыпучий материал чаще всего перемешивается методом «кольца и конуса» или перекачиванием на холсте или брезенте вручную. Сокращение дробленых проб производится квартованием, вычерпыванием, кратной отборкой. Все эти ручные методы малопроизводительны, трудоемки и не свободны от субъективных ошибок. Лучший результат дает сокращение рыхлых проб с помощью желобкового делителя (делитель Джонса), обеспечивающего более полное усреднение пробы (рис. 8).

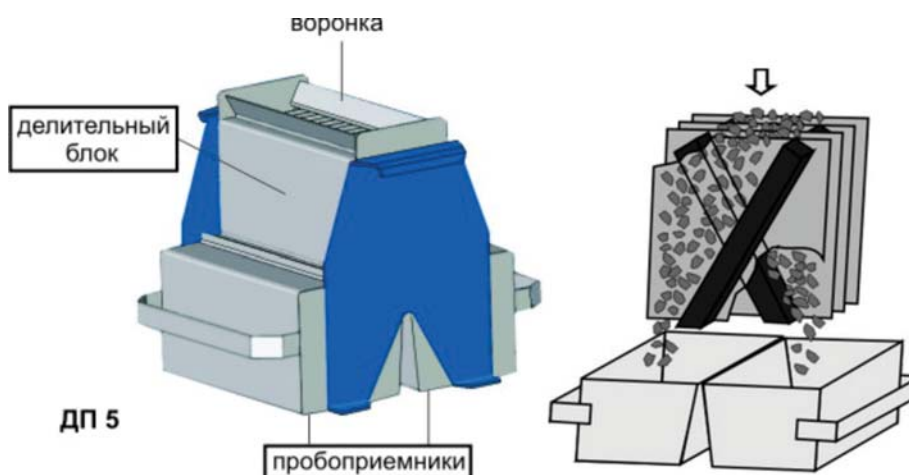


Рис. 8. Делитель проб ДП5

Оснащение лабораторий современными механизмами для подготовки проб и прежде всего комплексными пробоподготовительными агрегатами, несомненно, повысит производительность труда и улучшит условия работы персонала. В то же время описанные выше механизмы, в основном предназначенные для подготовки проб к элементному анализу, не всегда пригодны для подготовки минералогических проб. Таким образом, основным направлением в развитии пробоподготовительной аппаратуры является обеспечение высокого качества подготовки проб. В то же время при подготовке проб к минералогическим исследованиям до настоящего времени используются практически те же способы и механизмы, что и при подготовке проб для исследования элементного состава. Специфика же минералогического анализа требует разработки и внедрения принципиально новых способов дезинтеграции руд и горных пород [5].

Степень соответствия подготовленной к анализу массы материала начальной массе по конкретному существенному признаку принято называть представительностью материала. Удовлетворяющую этому условию конечную массу материала называют представительной пробой.

К мерам предупреждения ошибок, вызванных загрязнением пробы на всех операциях, относятся чистота помещений, рабочих мест, оборудования и инструмента; правильно организованная приточно-вытяжная вентиляция; раздельная обработка богатых и бедных проб и закрепление за ними оборудования. Правила перемешивания, квартования (деления), а также отбора порошкового материала в навеску для анализа описаны в руководствах и их следует строго соблюдать.

Загрязнение измельченной пробы остатками материала предыдущих проб имеет место при использовании любого измельчительного оборудования. Необходимо тщательно мыть и чистить все, что соприкасается с пробой (общая очистка). Кроме того, загрязнение пробы материалом предыдущих проб можно снизить предварительным пропуском через истиратель небольшого количества материала приготовляемой пробы (дополнительная очистка), который затем отбрасывается. В качестве такого материала следует использовать ненужные дубликаты (отвалы), пробы, отквартованные на предыдущем этапе пробоприготовления. Дополнительная очистка материалом той же пробы (одно-двукратная) целесообразна и при подготовке небольших проб в агатовых и других ступках.

Лабораторное пробоприготовление не может гарантировать правильного результата анализа без соблюдения некоторых дополнительных условий. Они должны учитывать прежде всего соотношения между природной неоднородностью аналитической пробы минерального вещества и величиной аналитической навески. Это возможно при исследовательских работах по приготовлению и аттестации стандартных образцов, но не в условиях производственного анализа [4].

Глава 2. Изготовление шлифов, аншлифов, брикетов и других препаратов

2.1. Изготовление шлифов и аншлифов

Шлифами называют срезы горных пород толщиной 0,03 мм. Шлиф изготавливают следующим образом. С помощью алмазной пилы отпиливают небольшую пластинку горной породы, пришлифовывают ее с одной стороны на специальном станке, а затем приклеивают ровной стороной к пластинке стекла, которое называют предметным. В качестве клея используют канадский бальзам – прозрачное смолоподобное вещество с показателем преломления 1,537. Приклеенную к стеклу пластинку горной породы шлифуют с противоположной стороны до толщины 0,03 мм, покрывают вторым слоем канадского бальзама, а сверху – тонким покровным стеклом. После затвердевания канадского бальзама шлиф готов для исследования под микроскопом.

Верхнюю поверхность среза горной породы можно не покрывать стеклом, а отполировать и оставить открытой. Такие прозрачные полированные шлифы пригодны для изучения как в проходящем, так и в отраженном свете, а также для исследования с помощью электронного микронзонда. Для некоторых специальных целей изготавливают более толстые (– 0,3 мм) полированные пластинки. В них исследуют, например, расплавные и газовой-жидкие микровключения в минералах.

Аншлиф представляет собой зеркальную плоскость, получаемую в результате шлифовки и последующей полировки куска руды или брикета из склеенных (сцементированных) кусочков раздробленного рудного материала. Весь процесс изготовления полированного аншлифа разбивается на несколько этапов. Основные из них следующие:

- обдирка или распиловка образца для получения на нем плоскости (рис. 9);
- шлифовка полученной плоскости для подготовки аншлифа к полировке;
- полировка.

Перечисленные этапы изготовления аншлифа подразделяются на несколько стадий и осуществляются вручную или механически на плоских досках или дисках с помощью абразивных (истирающих) порошков различной крупности и твердости. Крупность абразивного порошка убывает (или, как говорят, дисперсность его возрастает) с переходом от каждого предыдущего этапа обработки аншлифа к последующему. Размер частиц наиболее грубых абразивных порошков выражается в десятых долях миллиметра, а частицы наиболее тонких порошков измеряются микронами. Абразивные порошки употребляются не в сухом виде, а с какой-либо жидкостью (чаще всего с водой), играющей роль смазки.

Все стадии шлифовки представляют собой постепенное истирание рудного образца по плоскости, причем с каждой последующей стадией уменьшается шероховатость образца. За все время этого процесса микроскопическим наблюдением можно установить соответствие между размерами частиц абразивного материала и степенью шероховатости аншлифа. Этот процесс является своеобразной механической «холодной обработкой» рудного образца. Конечная цель шлифовки – подготовка к полировке, т.е. получение возможно более тонкой шероховатости шлифа.

Результат полировки существенно отличается от результата предшествующего процесса – шероховатость полностью исчезает, и шлиф приобретает зеркальный блеск. Контролируя процесс полировки под микроскопом, можно убедиться, что зеркальный блеск возникает в результате сглаживания шероховатости аншлифа: отдельные углубления и выступы постепенно нивелируются. Зеркальный блеск возникает хотя и постепенно, но без промежуточных градаций шероховатости. В правильно и хорошо отполированном аншлифе самым тонким микроскопическим наблюдением не удастся установить шероховатости, несмотря на то что размер частиц самого тонкого полировального порошка лежит значительно выше предела микроскопического видения. Царапина на мягком минерале, возникшая в последней стадии шлифовки, может быть как бы «залечена»



Рис. 9. Универсальный абразивный отрезной станок (Nalkho Techno)

полировкой, но при травлении поверхности полированного аншлифа каким-либо растворителем царапина эта снова проявится. Шлифовка, та же самая тонкая, не вызывает появления рельефа в аншлифе руды, состоящей из минералов разной твердости, а в результате полировки рельеф этот обязательно образуется [5].

В настоящее время широкое распространение получили способы изготовления шлифов на автоматических станках (рис. 10)

Рассмотрим общие приемы изготовления полированных шлифов (аншлифов, брикетов).

При изготовлении полированного шлифа из рудного образца обычно приходится иметь дело с агрегатом нескольких минералов, обладающих различными физическими свойствами. В руде одновременно и в тесном взаимном срастании могут находиться минералы твердые и мягкие, хрупкие и ковкие, обладающие той или иной степенью спайности и т.п. Это наименее благоприятный случай, так как поведение разных минералов в процессе шлифовки и полировки неодинаково. Вместе с тем нет универсальных методов изготовления полированных шлифов. Качеству последних приходится уделять много внимания, так как этим обычно обуславливаются трудоемкость и качество исследования руд.

К полированному шлифу предъявляются следующие основные требования:

- поверхность шлифа должна быть совершенно плоской, без завалов к краям;
- характер полировки одних и тех же минералов должен быть совершенно одинаковым как в центральной части шлифа, так и на краях его;
- пустоты выкрошивания допускаются в малой степени лишь для некоторых особенно твердых и хрупких минералов (например, касситерит, пирит и др.) или для мягких, обладающих совершенной спайностью (например, галенит, барит);
- мягкие и тем более твердые минералы не должны иметь грубых царапин, мешающих наблюдению;



Рис. 10. Шлифовально-полировальный станок (Nalkho Techno)

– не должно быть слишком большой разницы в рельефе между мягкими и твердыми минералами.

Размер площади полированного шлифа колеблется обычно в пределах от 2 см² (1х2 см) до 4 см² (2х2 см); толщина аншлифа не должна превышать 1–1,5 см, шлифа 0,03 (иногда 0,3). В шлифах большей площади полнее выражен характер строения руды, но полировка их более продолжительна, что вызывает появление чрезмерно резкого рельефа между минералами разной твердости. Мягкие минералы при этом часто выполировываются и сильно загрязняются полировальным материалом.

Обдирка, распиловка. Правильность плоскости шлифа определяется в значительной степени на первом этапе его обработки при обдирке образца. Поэтому как обдирку, так и дальнейший процесс шлифовки нужно проводить на строго плоских шлифовальных дисках.. Для обдирки используются грубые сорта абразивных порошков.

Обдирку образца заканчивают, когда с поверхности шлифа будут сняты все углубления, и шлиф приобретет равномерную шероховатость. В случае продолжающегося выкрошивания, а также при изготовлении шлифов из пористых или хрупких руд образцы необходимо цементировать проваркой в смолистом веществе. Обычно проварку ведут в растворе канифоли в ксилоле. Раствор (3 части канифоли на 1 часть ксилола) загружают в фарфоровые или жестяные чашки и растапливают в вытяжном шкафу на слабом огне при температуре 60–100°C, не доводя до кипения. Затем в чашку погружают образец и выдерживают там в течение некоторого времени пока пустоты и трещинки его не заполнятся канифолью.

Обычно проварку заканчивают после полного испарения ксилола, что определяется следующим образом. На кончик пинцета берут из чашки каплю канифоли, и по остывании раздавливают между пальцами. Если канифоль при этом рассыпается, то проварку можно прекратить; если шарик канифоли при раздавливании деформируется, это указывает на неполноту выпаривания растворителя, и проварку нужно продолжать.

По окончании проварки образец вынимают пинцетом или тигельными щипцами и дают стечь избытку канифоли. После остывания и затвердевания канифоли образец готов к обработке.

Рыхлые и хрупкие руды провариваются в канифоли до начала какой бы то ни было обработки и потом (2–4 раза) в процессе обдирки и шлифовки. Руды плотные, по первому впечатлению не

выкрашивающиеся при распиловке или обдирке, провариваются после этих первых подготовительных операций.

Канифоль, заполняющая поры в руде и пустоты выкроши-вания, при полировке шлифа приобретает зеркальный блеск и может быть ошибочно принята за жильный минерал. Канифоль растворяется в кедровом масле. Поэтому после наблюдений с иммерсией при вытирании шлифа размягченная канифоль может размазаться по полированной поверхности в виде тонкой пленки. После удаления этой пленки необходимо возобновлять полировку на полировальном диске.

В настоящее время в большинстве крупных шлифовальных мастерских обдирка образцов заменена распиловкой. Распиловка имеет ряд преимуществ перед обдиркой: получается сразу правильная плоскость будущего шлифа; сохраняется от излишнего изнашивания диск шлифовального станка; экономятся абразивный материал и время, необходимое для подготовки образца. Кроме этого применяются автоматические прессы для запрессовки образцов в полимерные материалы (рис. 11).

После распиловки шлиф проваривается в ксилоле и канифоли обычным способом, но обрабатывается только тонкими порошками (класса микронников).

Шлифовка. После распиловки или обдирки образец шлифуют. Для того чтобы подготовить грубо шероховатую плоскость к полировке, шлифовка производится обычно в несколько приемов при последовательно убывающей крупности зерна абразивного материала. Обработка шлифа ведется на станке, остальными материалами вручную – на стеклянной доводочной доске.

Каждый раз при переходе от одной стадии шлифовки к следующей необходимо не только сошлифовать шероховатость созданную в предыдущей стадии, но и снять некоторую толщину шлифа, в пределах которой возможны трещинки и отдельные расшатанные зерна минералов. Постепенный переход от более грубых порошков к тонким сопровождается тщательным прополаскиванием шлифа в воде и мытьем или заменой шлифовального диска.



Рис. 11. Автоматический пресс (Nalkho Techno)

Последний этап тонкой шлифовки (с микропорошками), предшествующий полировке, иногда выделяют в самостоятельный этап, называемый доводкой.

В результате тонкой шлифовки (доводки) окончательно определяются характер плоскости шлифа и вместе с тем условия для выполнения четырех первых требований к полированному шлифу, указанных вначале. Последующей полировкой дефекты подготовки шлифа (неправильность плоскости, выкрошивания и грубые царапины) не могут быть исправлены.

Полировка производится на вращающемся диске, обтянутом сукном или другой материей.

2.2. Подготовка объектов для РЭМ

На РЭМ могут исследоваться как шлифы, так и поверхности объектов без предварительной подготовки. Изготовление шлифов к исследованию в РЭМ, в общем, осуществляется так же как и для светомикроскопического исследования. Однако есть и некоторые особенности. Большая глубина резкости изображения в РЭМ позволяет получать дополнительную информацию, проводя глубокое травление шлифов. В то же время при получении изображений в отраженных электронах шлифы травлению не подвергаются. Размеры образцов для РЭМ определяются габаритами камеры микроскопа. Образцы должны быть электропроводящими. Для обеспечения их хорошего электрического контакта с предметным столиком и для фиксации образцов при наклоне стола используют специальные токопроводящие клеи. При исследовании непроводящих ток материалов – диэлектриков, на их поверхность наносится напылением тонкая пленка электропроводников – золото, графит и т.д. При работе с органическими материалами нужно учитывать, что при длительном контакте зонда с образцом, возможно, его термическое разрушение.

Перед испытанием образцы должны быть тщательно очищены, чтобы не образовывались газообразные продукты, затрудняющие получение требуемого вакуума при откачке микроскопа и загрязняющие его колонну. Рекомендуется проводить очистку образцов в различных растворителях с использованием ультразвука. При проведении топографических исследований нельзя допускать окисления поверхностей излома.

2.3. Изготовление иммерсионных препаратов

В иммерсионных препаратах используются зерна минералов размером 0,03–0,05 мм. 10–15 зерен насыпаются на предметное стекло и закрываются небольшим покровным стеклом. Затем сбоку вводится капельницей из флакона иммерсионная жидкость. Получается незакрепленный препарат. Лишняя жидкость убирается фильтровальной бумагой.

При изготовлении закрепленного препарата на предметное стекло помещается капля воды, в которую погружается небольшое количество зерен минерала; затем препарат высушивается на спиртовке или вблизи горячей электрической лампочки. После этого зерна оказываются приклеенными к предметному стеклу. На них накладывается покровное стекло и вводится иммерсионная жидкость.

В закрепленном препарате можно менять жидкости, не меняя самого препарата, что удобно при малом количестве материала. Для этого полоска фильтровальной бумаги, прижатая к предметному стеклу иглой, подводится к покровному стеклу до соприкосновения с жидкостью, которая впитывается в бумагу. При необходимости операция повторяется 2–3 раза с чистыми полосками бумаги. Потом вводится новая жидкость. При аккуратной работе зерна минерала в препарате остаются при смене жидкостей неподвижными [7].

Глава 3. Подготовка пробы для качественного микрохимического анализа

Подготовка пробы для анализа предусматривает, прежде всего, отбор чистого мономинерального материала из образцов руды или породы. Эта работа обычно очень трудоемка, тем более что урановые минералы часто срastaются между собой или с другими минералами. Кроме того, они (особенно это относится к вторичным образованиям) встречаются в небольших количествах.

Отбор минерала проводится под бинокулярной лупой при большом увеличении для выявления всех возможных минералов-примесей. Если представляется возможность (друзы, корочки) исследуемый минерал отделяется от образца иглой, после чего тщательно отбирается под бинокулярной лупой. В том случае, когда минерал представлен вкрапленностью в породе, образец дробится, измельчается и просеивается через сито нужных размеров (в зависимости от величины зерен отбираемого минерала). Если исследуемый минерал не удастся отделить от других минералов непосредственным механическим отбором, то исследуют нечистый материал, при этом пытаются

определить минералы примесей, просматривая шлифы образцов под микроскопом или делая предположения на основании парагенетического анализа.

В полевых условиях не всегда можно воспользоваться бинокулярной лупой при отборе материала для анализа. В подобных случаях после тщательного осмотра отбивают небольшое зернышко размером в спичечную головку (10–20 мг) чистого минерала. Всякого рода налеты и корочки вторичных образований соскабливают (обычно лезвием безопасной бритвы). Отобранная проба истирается в тонкий порошок в фарфоровой или яшмовой ступке. При этом необходимо помнить, что плохо истертый материал в кислотах будет растворяться медленно и неполностью.

Растворение минералов в кислотах или воде – следующий важный этап при проведении качественных химических реакций. Часто при нагревании минерал разлагается в тигле, пробирке или на предметном стекле. Необходимо помнить, что урановые минералы по-разному реагируют с теми или иными растворителями в зависимости от валентности урана и кристаллохимических особенностей вещества. Так, все соединения шестивалентного урана растворимы в разбавленных кислотах, соединения четырех- и шестивалентного урана полностью растворимы только в азотной кислоте. Растворимость урановых минералов имеет большое значение для их определения и позволяет делать предварительные выводы о характере минерального соединения.

Перед сплавлением минерал вместе с плавнем растирают в ступке. Количество плавня должно превышать количество минерала в шесть-семь раз; если минерала очень мало, то во избежание потери его можно не растирать в ступке. Сплавляют обычно в петле или спирали платиновой проволоки в окислительном пламени паяльной трубки (для получения спирали проволоку обматывают 3–4 раза вокруг спички). Сплавливать с пиросульфатом калия можно также в фарфоровом тигле или стеклянной пробирке. Когда в качестве плавня берутся едкие щелочи (KOH или NaOH), пользуются только стеклянными пробирками, так как в процессе плавки со щелочами платина сильно разрушается.

Если сплавление производится в фарфоровой или стеклянной посуде, то смесь нагревают на пламени газовой или спиртовой горелки. Для удобства тигелок при нагревании помещают в проволочную петлю, которая может быть сделана из железной проволоки диаметром 1 мм. При работе с пробиркой последнюю держат над огнем в деревянном зажиме или при помощи полоски бумаги.

Для получения надежных результатов следует быть предельно внимательным и аккуратным, держать в чистоте и должном порядке рабочее место, уметь пользоваться реактивами и химической посудой. Основное правило при проведении качественного микрохимического анализа – строго придерживаться указанного способа выполнения реакций (следить, чтобы работа велась с реактивами определенной концентрации) и не забывать о том, что работа проводится с радиоактивными веществами.

Вначале работа проводится с известными для изучающих метод минералами. И только после того как будут приобретены необходимые навыки в технике выполнения микрохимического анализа радиоактивных минералов и получена уверенность в правильности получаемых результатов определения различных элементов (главным образом урана и тория), можно приступить к исследованию материала неизвестного состава [2].

Используемая и рекомендуемая литература

1. Волынский И.С. Определение рудных минералов под микроскопом. – М.: Недра, 1966. – 349 с.
2. Галюк В.А. Руководство к лабораторным занятиям по курсу «Минералогия и геохимия радиоактивных элементов». – М.: Высшая школа, 1964. – 138 с.
3. Коробков В.И., Лукьянов В.Б. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности. – М.: Атомиздат, 1973. – 216 с.
4. Методологические основы исследований химического состава горных пород, руд и минералов. / Под. ред. Г.В. Остроумова. – М.: недра, 1979. – 400 с.
5. Методы минералогических исследований: Справочник / под. ред. А.И. Гинзбурга. – М.: Недра, 1985. – 480 с.
6. Маликов Ю.И. Подготовка препаратов для анализа на микрозонде: Методические рекомендации. – Новосибирск: Изд. ИГиГ СО АН СССР, 1983. – 36 с.
7. Соболева М.В., Пудовкина И.А. Минералы урана. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – 408 с.

III. Методы изучения фазового состава радиоактивных руд и минералов

Глава 1. Оптические методы изучения вещества

Для всех минералов, как прозрачных, так и непрозрачных, различные оптические свойства (для первых наблюдаемые, главным образом, в проходящем, для вторых – в отраженном свете) являются характерными константами, позволяющими проверять и уточнять диагностику минералов.

В основе оптических методов лежит исследование оптических свойств и особенностей радиоактивных минералов, при этом важное значение имеет измерение отражательной способности урановых минералов, их твердости и оптических констант в иммерсионных препаратах.

Измерением оптических и физических свойств в рудных минералах занимается раздел науки *минераграфия* (*minera* – руда, *grapho* – пишу) который, представляет собой метод микроскопического исследования в отраженном свете полированных образцов рудных непрозрачных и полупрозрачных минералов.

Основными задачами минераграфии являются:

- 1) изучение вещественного состава руд, включений в минералах (расчет формул минерала, вариации химического состава);
- 2) моделирование процессов рудообразования по данным структурного анализа;
- 3) выбор метода технологической обработки и отработки полезных ископаемых;
- 4) качественное и количественное определение состава руд, размеров зерен, характера срастаний, которые определяют крупность дробления, метод обогащения;
- 5) изучение промежуточных продуктов (хвостов и концентратов) для контроля процесса обогащения;
- 6) изучение изменения пород и руд (процессы окисления, метаморфизма);

Диагностика рудных минералов основана на кристаллооптике отраженного света, которая гораздо сложнее кристаллооптики проходящего света. Изучение руд в отраженном свете сводится к изучению взаимодействия света и вещества, имеющих сложную природу. Взаимодействие первичных световых волн с энергетически заряженными частицами вещества – ионами и электронами приводит к образованию вторичной волны той же частоты, испускаемой веществом при возбуждении. Вторичные и первичные волны могут

интерферировать, обуславливая явления отражения, преломления, рассеяния.

Рудные минералы определяются по комплексу признаков оптических, физических и химических. До определенного времени (40–50 годы) ведущими диагностическими признаками минералов являлись физические (твердость) и химические (диагностическое травление). Чисто оптические свойства рудных минералов (отражательная способность, цвет и др.) не использовались при определении, так как не было соответствующей аппаратуры, способной уловить и количественно оценить оптические характеристики в отраженном свете, хотя визуально многие оптические явления + и петрографической практике используются отечественные микроскопы серии ПОЛАМ, а также поляризационные микроскопы, изготовленные фирмами Германии, Японии и других стран (Karl Zeiss, Olympus, Leica, Nikon и др.) (рис. 1).



Рис. 1. Современный исследовательский рудный микроскоп (Leica)

1.1. Определение отражательной способности

Диагностика радиоактивных минералов, как и других рудных минералов, в отраженном свете сводится, в основном, к определению отражательной способности R . По этому свойству производится быстрое предварительное определение минералов, которое затем проверяется и уточняется с помощью изучения других свойств.

Отражательная способность – свойство минералов (как и всякого другого вещества в твердом или жидком состоянии) отражать то или иное количество падающего на них света. Отражательная способность – основа диагностики поддающаяся точному измерению методами фотометрирования и выражается отношением интенсивности света, отраженного зеркальной плоскостью минерала к интенсивности света, падающего на эту плоскость.

Численное значение отражательной способности в оптике называется коэффициентом отражения, в минеральной практике называется показателем отражения.

Отражательная способность выражается в процентах, зависит от строения вещества и является функцией показателя преломления и коэффициента поглощения света. Следствием поглощения, как известно, являются: 1) просвечивание и цвет внутренних рефлексов; 2) дисперсия отражения и, как результат ее, цвет минерала или цветной отпечаток в отраженном свете.

Отражательная способность установлена для значительного большинства рудных минералов, величина показателей отражения их указана в различных минералогических справочниках.

По величине показателей отражения можно легко, отличить под микроскопом, например, остаточные урановые черни от настуронов и определить степень их окисленности. В ряду торийсодержащих окислов урана по значению отражательной способности можно до некоторой степени судить о соотношении в них тория и урана и т. д.

$$R=Ir/Ii=\text{отраж/падающ, \%} \quad (1)$$

Формула (1) служащая для выражения физической сущности явления, указывает, что R – величина относительная в долях единицы или процентах. Показатель отражения для каждого минерала величина постоянная, а степень отражения света неодинакова у различных минералов, поэтому в отраженном свете одни из них выглядят темными, другие – светлыми, яркими. Самые темные в отраженном свете – минералы нерудные, самые яркие – самородные металлы, хотя на те и другие падает свет одинаковой интенсивности.

Более точно отражательная способность может быть вычислена по формулам или измерена с помощью специальных приборов.

Формула Френеля (2) для прозрачных и поглощающих свет изотропных и анизотропных минералов:

$$R = (n-1)^2/(n+1)^2, \quad (2)$$

где $n = (1 + \sqrt{R})/(1 - \sqrt{R})$ – показатель преломления минерала

Формула Бера (3) для минералов непрозрачных:

$$R = (n - I)^2 + K^2/(n + I)^2 + K^2, \quad (3)$$

где K – коэффициент абсорбции (поглощения света) минерала, I – показатель преломления воздуха.

Зависимость между показателем отражения и показателем преломления минерала прямая: с ростом показателя преломления растет и показатель отражения. Так кварц и гранат – прозрачные минералы и их показатель отражения зависит только от показателя преломления: у кварца низкий показатель преломления (1,544) и низкий показатель отражения (4,5 %); у граната высокий показатель преломления (в среднем 1,860) и гораздо выше показатель отражения (9 %).

Прямая зависимость наблюдается также между показателем отражения и коэффициентом абсорбции минерала, который для прозрачных или полупрозрачных минералов равен или почти равен нулю (формула Френеля). Для сильно абсорбирующих минералов (самородные металлы и многие непрозрачные даже в тонких осколках сульфиды) показатель отражения будет зависеть в основном от коэффициента абсорбции (формула Бера).

Показатели отражения зависят от рода света (фильтры) и от среды (воздух, масло, вода).

При употреблении масляно-иммерсионных объективов показатель отражения понижается вследствие погружения их в кедровое масло, например у пирита на воздухе $R=54\%$, в кедровом масле – 46% , у киновари на воздухе – 30% , в кедровом масле – 13% . Показатель отражения рудных минералов определяется показателем преломления и коэффициентом абсорбции и родом света. Для самородных элементов R очень большая величина.

Измерить показатель отражения можно двумя способами: объективным и субъективным. Объективный – при помощи приборов, таких как микрофотометр, субъективный – методом сравнения с яркостью эталонов (табл. 1).

Таблица 1

Эталонная отражательная способность

Минерал	Показатель отражения, %
Платина	70
Пирит	53
Галенит	43
Пирротин	38
Гематит	25
Сфалерит	18
Кварц	4

По числовым значениям R для большей части рудных минералов составлены таблицы. Значения эти в большинстве случаев являются усредненными величинами и не отражают особенностей минерала в отношении влияния химического состава на оптические его свойства.

Минералы группы окислов урана, как известно, по химическому составу имеют непрерывный ряд переходов одной разновидности в другую. Поэтому при измерении показателя отражения R необходимо учитывать их химический состав [9]. В минералогических справочниках

величина отражения R дана без учета химического состава минералов (табл. 2), что не позволяет определить место, занимаемое изучаемым минералом в непрерывном ряду разновидностей минералов группы окислов урана. Следовательно, необходимо применять точные методы измерения R .

Таблица 2

Показатель отражения урановых минералов (R , %) по данным различных исследователей [9]

Наименование минерала	Светофильтр				Литературный источник
	Желтый	Зеленый	Оранжевый	Красный	
Уранинит	14	–	–	–	Волынский, 1949
Брёггерит	–	15	12,5	12,5	Shneiderhohn, Ramadohr, 1931
Ториевый уранинит	–	15	14	19	Юшко, 1949
Настуран	7–14	–	–	–	Волынский, 1949
Настуран	–	13	–	–	Бетехтин, 1950
Настуран	–	15	12,5	12,5	Юшко, 1949

Большое значение в минералогии урана имеет определение отражательной способности в частности при изучении семейства безводных окислов урана и тория. Изучение отражательной способности позволяет отличать под микроскопом остаточные урановые черни от настуранов и производить оценку степени их окисленности. В ряду торийсодержащих окислов урана по значению отражательной способности можно до известной степени судить о соотношении в них Th и U [2].

1.2. Измерение микротвердости

Твердость (H) – является не менее важным диагностическим признаком рудных минералов. Она характеризует собой прочность минерала, т. е. его сопротивление механическому разрушению. Последнее зависит от энергии кристаллической решетки минерала, определяемой, как известно, свойствами валентности, размерами ионных радиусов и координационным числом.

В минераграфии существуют различные методы определения относительной твердости минералов. К ним относятся: широко распространенный метод царапания металлическими иглами или минералами шкалы Мооса, определение по характеру полировки, абразивным штрихам, по рельефу, распознаваемому по светлой линии или путем косого освещения в шлифах, определение при помощи

микросклерометра Талмеджа, подразделившего твердость минералов на семь классов. Для минералов урана и тория такие метод измерения твердости непригодны. Неоднородность состава, например окислов урана, обуславливающая различие физических свойств, требует более точного измерения и не относительной, а абсолютной твердости H минеральных выделений.

Абсолютную твердость минералов можно определить по методу Виккерсону или способом М.М. Хрущева и Е.С. Берковича с помощью специальных приборов – микротвердомеров (рис. 2).

Наиболее широко используемый метод Виккерса, называемый иначе методом испытания на твердость вдавливанием алмазной пирамиды или методом микротвердости. Этот метод в 1945 г. впервые был применен Г. Винчеллом для измерения твердости минералов шкалы Мооса. В 1947 г. с помощью этого метода М.М. Хрущевым найдена зависимость номеров шкалы Мооса, названных им классами твердости (H_0), от абсолютной твердости (H , кг/мм²) минералов. Данным методом можно пользоваться и для определения твердости минералов урана и тория. Кроме твердости, при помощи этого метода можно определить пластичность и хрупкость минерала [9].

Измерение микротвердости основано на вдавливании алмазной пирамиды при нагрузке от 2 до 200 г на полированную поверхность минерала, в результате чего получается отпечаток квадратной формы.

По величине диагонали отпечатка и нагрузки вычисляют абсолютную твердость минерала, выраженную в килограммах на квадратный миллиметр (кг/мм²) площади минерала. Эта величина называется числом твердости. Имеется шкала для перевода значений абсолютной твердости в отвлеченные единицы твердости по шкале Мооса (табл. 3).



Рис. 2. Микротвердомер по Виккерсону

Таблица 3

Твердость некоторых первичных урановых минералов [13]

Наименование минерала	Абсолютная микротвердость	Твердость в единицах Мооса
Настуран	464–727	5,42–6,29
Бесториевый уранинит	410–594	5,10–5,88
Уранинит	378–602	5,06–7,60
Ферутит	544–667	5,70–6,10
Гидронастуран	87–263	3,10–4,5

1.3. Определение показателя преломления

Из оптических методов исследования особо должен быть отмечен иммерсионный метод, на котором в значительной мере основано выделение самостоятельных минеральных видов.

Иммерсионный метод заключается в точном определении показателей преломления минералов путем погружения (англ. *immersion*) зерен в жидкость с известным показателем преломления.

Иммерсионные жидкости, с которыми сравниваются показатели преломления минералов, выпускаются в наборах, состоящих из флаконов в количестве до 100 штук. Показатели преломления жидкостей варьируют от 1,4 до 1,8 с интервалом 0,004. Имеются специальные наборы с высокопреломляющими жидкостями. Показатели преломления жидкостей проверяют с помощью рефрактометра.

Показателем преломления кристалла – называется отношение скорости распространения светового луча в вакууме к скорости распространения светового луча в кристалле. Его определение проводится разными методами с различной степенью точности.

Приготовить прозрачные шлифы подавляющего большинства вторичных минералов урана, образующих слюдоподобные, землистые или порошковатые агрегаты и налеты на плоскостях образца породы, практически невозможно. Наряду с этим при проваривании образца в процессе приготовления шлифа во многих минералах из группы фосфатов, арсенатов, гидроокислов и др. может происходить потеря слабо связанной (межслойной, цеолитной) воды и в соответствии с этим изменение оптических свойств минерала.

При изучении минералов чешуйчато-пластинчатого облика рекомендуется приготавливать препараты из очень тонко растертого материала. Часть чешуек будет находиться в иммерсии во взвешенном состоянии, что обусловит наличие ориентированных зерен, позволяющих определить все другие показатели преломления и выяснить силу двупреломления.

В оптическом отношении большинство урановых и ториевых минералов делится на две группы: 1) группа темноокрашенных (черные до коричневого), полупрозрачных до непрозрачных, обычно изотропных (метамиктных) радиоактивных минералов, содержащих U^4 , Th или оба эти элемента; преимущественно окислы, сложные (комплексные) окислы и некоторые силикаты (так называемые «первичные» радиоактивные минералы); 2) группа яркоокрашенных, просвечивающих до прозрачных анизотропных урановых минералов, содержащих уран в виде уранил-иона и не содержащих тория, в основном гидраты окислов или гидроокислы, карбонаты, сульфаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты и силикаты («вторичные» урановые минералы) [12].

В группе метамиктных минералов увеличение суммарного ущерба, нанесенного структуре кристалла, обычно сопровождается увеличением количества гигроскопической влаги, что также приводит к заметному уменьшению показателя преломления. Это уменьшение в некоторой степени компенсируется увеличением показателя преломления в результате одновременного процесса окисления Fe^2 до Fe^3 .

Большинство кристаллических ураниловых минералов (около 85 %) относится к двуосным; они кристаллизуются преимущественно в орторомбической системе, менее часто – в моноклинной, изредка – в триклинной. Около 2/3 всех урановых минералов являются двуосными (–). Большое количество сульфатов (иоганиит, уранопилит) и карбонатов (либигит, рабиттит, рётзерфордин), так же как окислы–ванденбрандеит и ураносферит, фосфат–дюомонтит и силикат–казолит, являются двухосными (+). В группе одноосных минералов (почти всегда тетрагональных) оптически отрицательные разновидности более обычны, чем оптически положительные.

Метаторбернит и андерсонит являются одноосными (+). Арсенаты–ураноспинит, калерит, абернатит, трёгерит, метацейнерит и фосфаты–торбернит, салеит и фосфуранилит – одноосные, оптически отрицательные минералы. Все другие ураниловые минералы, включая большую часть фосфатов, силикатов и окислов, являются двуосными оптически отрицательными. Несколько тетрагональных разновидностей аномально двуосны, как, например, новачекит, ураноспинит, метаторбернит, метаураноцирцит, калерит, трёгерит, салеит, отунит и метаотунит. Таким же образом несколько двуосных разновидностей могут быть аномально одноосными, как, например, шрёкингерит, фосфуранилит. Эти вариации тесно связаны с колебаниями количества цеолитной воды.

Ванадаты и гидроокислы отличаются наиболее высокими показателями преломления; силикаты, арсенаты, фосфаты и сульфаты имеют средние показатели преломления; карбонаты в основном характеризуются наименьшими показателями. В таких группах, как фосфаты и гидроокислы, Pb-содержащие разновидности обычно имеют наиболее высокий показатель преломления. Висмутовый арсенат – вальпургит также имеет наиболее высокий в его группе показатель преломления. Увеличение показателей преломления в урановых минералах связано с некоторыми широко распространенными изоморфными замещениями: бария – калием (карнотит); бария – кальцием (тюямунит); меди – кальцием (отунит); свинца – медью (торбернит); свинца – кальцием (фосфуранилит – ренардит); и AsO_4 ионами PO_4 (метаторбернит–метацейнерит).

Исследование в иммерсионных жидкостях дает возможность с достаточной точностью (от +0,001 до +0,009) измерять показатели преломления (N), являющиеся одной из руководящих диагностических констант минерала; реже удается определить осность, оптический характер и, в отдельных случаях, плеохроизм минерала.

Изучение гипергенных минералов в иммерсионных жидкостях является почти единственным доступным методом для определения оптических констант. При этом следует подчеркнуть, что, приступая к измерению, предварительно необходимо разобраться в возможной оптической ориентировке зерен того или иного минерала в препарате. В зависимости от кристаллографического облика и совершенства спайности минералов данной группы, определяющих оптическую ориентировку зерен в препарате, обеспечивается необходимое количество измерений для получения статистическим способом более точного значения показателей преломления.

Наиболее простым и доступным является метод (Бекке) сравнения показателя преломления минерала с показателем преломления канадского бальзама, величина которого всегда постоянна $N=1,537$ (1,54). При разнице показателей преломления в 0,02 и более на границе минерала и канадского бальзама появляется тонкая световая полоска – линия Бекке, точно повторяющая контуры зерна. При подъеме тубуса микроскопа (опускании столика микроскопа) линия Бекке перемещается в сторону вещества с большим показателем преломления, а при опускании тубуса (подъеме столика) – в сторону вещества с меньшим показателем преломления.

Наиболее удобным методом измерения показателей преломления минералов в иммерсионных жидкостях является метод фокального

экранирования. Этот метод основан на наблюдении эффекта, возникающего на зернах минерала при том или ином экранировании пучка лучей, прошедшего через иммерсионный препарат.

Такое экранирование осуществляется при помощи ирис-диафрагмы или точечного экрана, помещаемых в верхней фокальной плоскости микрообъектива. Равенство показателей преломления двух сред устанавливается по появлению цветного (дисперсионного) эффекта на зернах исследуемого минерала, а длина волн, для которой достигнуто совпадение, по характеру окрашивания.

Зная величины показателей преломления иммерсионных жидкостей (для различных длин волн видимой части спектра), по наблюдаемым вокруг зерен минералов окраскам легко установить показатели преломления минералов. Для приведения найденных величин к длине волны натрового света вводится поправка на дисперсию минерала. Дисперсия минерала может быть определена в двух соседних жидкостях.

Наряду с измерением показателя преломления этим методом в ряде случаев на основе наблюдения дисперсионного эффекта на различных зернах иммерсионного препарата могут быть сделаны заключения, об оптическом характере и осности минерала. Дисперсионное окрашивание с успехом может быть применено также и для визуального разделения находящихся в смеси минералов с близкими показателями преломления.

Метод фокального экранирования позволяет при работе в белом свете получать более точные результаты, чем метод Бекке, и требует значительно меньшей затраты времени на производство измерений [9].

Используемая и рекомендуемая литература

1. Галюк В.А. Руководство к лабораторным занятиям по курсу «Минералогия и геохимия радиоактивных элементов». – М.: Высшая школа, 1964. – 138 с.
2. Гецева Р.В., Савельева К.Т. Руководство по определению урановых минералов. – М.: Госгеолтехиздат, 1956. – 260 с.
3. Гинзбург А.И., Кузьмин В.И., Сидоренко Г.А. Минералогические исследования в практике геологоразведочных работ. – М.: Недра, – 1981. – 237 с.
4. Ефремова С.В., Стафеев К.Г. Петрохимические методы исследования горных пород: справочное пособие. – М.: Недра, 1985. – 511 с.
5. Исаенко М.П., Афанасьева Е.Л. Лабораторные методы исследования руд. – М.: Недра, 1992.

6. Лебедева С.И. Определение микротвердости минералов. – М.: Изд-во Академии наук СССР, – 1963. – 123 с.
7. Методы минералогических исследований. Справочник. / под ред. А.И. Гинзбурга. – М.: Недра, 1985. – 480 с.
8. Петрография и петрология магматических, метаморфических и метасоматических горных пород: учебник / М.А. Афанасьева, Н.Ю. Бардина, О.А. Богатикова. – М.: Логос, 2001. – 768 с.
9. Соболева М.В., Пудовкина И.А. Минералы урана. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – 408 с.
10. Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете / Т.Н. Чвилева, М.С. Безсмертная, Э.М. Спиридонов и др. – М.: Недра, 1988. – 504 с.
11. Юшко С.А. Методы лабораторного исследования руд: учебное пособие для вузов. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1984. – 389 с.
12. Хейнрих Э. Минералогия и геология радиоактивного сырья. – М.: Изд-во Иностран. литер., 1962. – 604 с.
13. Якшин А.А. Поиски и разведка урановых месторождений. – М.: Госгеолтехиздат, 1961. – 460 с.

Глава 2. Микрохимические реакции на уран и торий

Диагностика минералов урана и тория по внешним признакам и физическим свойствам весьма затруднительна. Причиной этого является, прежде всего, относительное однообразие многих свойств больших групп этих минералов (цвет, блеск, характер агрегатов, твердость и т. д.). Кроме того, диагностика, особенно в полевых условиях, осложняется незначительными размерами минеральных зерен и агрегатов, а также нередко довольно тесным смешением минералов друг с другом и с другими неурановыми минералами [1].

Важнейшие преимущества качественного микрохимического анализа – быстрота выполнения реакций, возможность работать с минимальными количествами реактивов и исследуемых веществ, несложность оборудования – делают этот метод весьма удобным для применения его не только в лаборатории, но и в полевых условиях. Реакции, используемые в методе, в большинстве случаев связаны с появлением окраски и выполняются на фильтровальной бумаге, в фарфоровых тиглях или на предметных стеклах.

Характерная особенность анализа минералов урана и тория – многообразие элементов, сопутствующих определяемому. Поэтому исследователю часто приходится учитывать возможность присутствия

различных мешающих элементов и проводить дополнительные реакции для их отделения. Количество определяемого элемента в минерале может колебаться в значительных пределах – от десятков процентов до сотых и тысячных долей процента. В первом случае можно ограничиться небольшим количеством анализируемого материала (до 1 мг).

При содержании в минерале или горной породе меньше 0,1–0,5 % определяемого элемента для анализа необходимо не менее 10–20 мг вещества.

При проведении химических качественных реакций прежде всего приводят минерал в растворимое состояние (в качестве растворителя используются кислоты различной концентрации и вода). Если минерал непосредственно не растворяется, его предварительно сплавляют с содой Na_2CO_3 , кислым сернокислым калием KHSO_4 или пиросульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. После получения раствора добавляют тот или иной реактив и по изменению окраски выпавшего осадка или раствора свидетельствуют о наличии определяемого элемента [1].

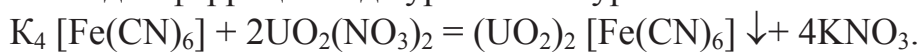
2.1. Определение урана

Микрохимическое определение урана в минералах и горных породах является надежным, когда этот элемент содержится в количестве не менее 0,1 %, и производится из навески 5–20 мг. Обнаружение количеств менее 0,1 % в полевых условиях ненадежно, в таких случаях требуется применение больших проб и специальных методов отделения мешающих элементов [1].

В настоящее время известно несколько десятков органических и неорганических реагентов, при помощи которых проводится качественное определение урана. Однако, еще невозможно указать универсальный реагент, пригодный для открытия урана в любых объектах, содержащих различное количество посторонних примесей.

Руководствуясь этим положением, из многочисленных реакций, описанных в руководствах по качественному анализу, здесь будут рассмотрены лишь представляющие наибольший интерес для практического использования в полевых условиях. Это будут, главным образом, реакции образования растворимых окрашенных соединений урана.

1. Реакция с ферроцианидом калия (желтой кровяной солью). Взаимодействие пробы с реагентом основано на получении красновато-бурого осадка ферроцианида уранила по уравнению:



Полученный осадок легко растворим в разбавленных соляной или уксусной кислотах, а также в карбонате аммония (в отличие от ионов

двухвалентной меди). При действии КОН или NH_4OH красновато-бурый цвет осадка переходит в желтый вследствие образования диуранатов калия или аммония. Реакция достаточно чувствительна: если вес пробы около 20 мг, то ферроцианидом калия можно обнаружить присутствие 0,1–0,2 % урана.

2. Обнаружение урана с помощью реактивов арсеназо (уранон). Ионы шестивалентного и четырехвалентного урана обладают способностью образовывать хромофорные атомные сочетания, которые, присутствуя в молекуле окрашенного органического соединения, обуславливают его окраску. Вследствие этого стало возможным проводить для определения урана цветные реакции, основанные на его хромоформном действии. Как показали многочисленные опыты, более чувствительными являются цветные реакции с окрашенными цветными реагентами. К числу последних относятся соединения, содержащие атомную группировку и применяемые в настоящее время для определения U, Th, TR, Zr, Be и других элементов. Особенно широкое распространение получили реагенты торон и арсеназо (уранон). Они были рекомендованы для обнаружения цветными реакциями тория, урана, редкоземельных элементов, циркония, лития и других элементов. Впоследствии были найдены аналоги указанных реагентов (арсеназо II, арсеназо III, торон II), обладающие более ценными свойствами в отношении чувствительности и контрастности цветных реакций с ураном (U^{4+} , U^{6+}) и торием.

Арсеназо I [2-фениларсоновая кислота-(1-азо-2)–1,8-диокси нафталин-3, 6-дисульфокислота] представляет собой темно-коричневый кристаллический порошок, легко растворяющийся в воде, окрашивающий ее в красновато-розовый цвет.

Окраска не меняется при подкислении раствора и переходит в малиновую при подщелачивании. Ион уранила образует с арсеназо окрашенный комплекс, имеющий в очень слабокислой среде при pH от 4,5 до 4,8 синюю или голубую окраску. Четырехвалентный уран дает с арсеназо в кислой среде (pH ~1,0) сине-фиолетовую окраску. Равновесие в системе уран – арсеназо устанавливается очень быстро (через 3–5 мин после смешения растворов) и остается без изменения в течение длительного времени (недели).

Хотя арсеназо, кроме урана, дает цветные реакции со многими элементами, при надлежащем выполнении реакций уран может быть обнаружен вполне однозначно. Поверочная реакция с перекисью водорода устраняет возможность переоткрытия урана даже при отклонениях от правильного выполнения реакции.

Обнаружение шестивалентного урана. В чистых растворах и в присутствии элементов, не реагирующих с арсеназо (K, Na, Ca, Sr, Ba, Mg, Mn), реакцию выполняют следующим образом: к 1 мл слабокислого или нейтрального раствора прибавляют каплю 10 % HCl и 1–2 капли 0,02–0,05 % водного раствора арсеназо. Розовая окраска раствора указывает на отсутствие U^{4+} , Th, Zr, Ti и Fe^{3+} . Далее прибавляют 3–4 капли 25 % буферного раствора уротропина, создающего необходимую концентрацию водородных ионов в растворе. Присутствие шестивалентного урана определяется по появлению чисто-голубой или фиолетовой (при избытке реагента арсеназо) окраски, которая после прибавления капли перекиси водорода моментально переходит в исходную розовую. Голубая окраска, возникающая при недостатке реагента, характерна только для шестивалентного урана; ни один другой элемент синей или голубой окраски не образует. Фиолетовая окраска, возникающая при взаимодействии элементов с арсеназо, от прибавления перекиси водорода моментально не изменяется.

Обнаружение четырехвалентного урана в присутствии TR, V, Al, Fe, Be и других элементов. Прибавляя HCl или CH_3COONa , создают в анализируемом растворе кислотность 0,02–0,05 н., которую оценивают по окраске метилвиолетовой бумажки (приготавливают, пропитывая фильтровальную бумагу разбавленным раствором обычных химических фиолетовых чернил, смачивая для сравнения бумажку 0,02 и 0,05 н. (0,07–0,18 %) HCl. К 1 мл приготовленного таким образом раствора прибавляют каплю 0,02–0,05 % раствора арсеназо. Появление фиолетовой окраски, немедленно переходящей в розовую после прибавления капли H_2O_2 , указывает на присутствие U^{4+} . Чувствительность метода 1–2 мкг U^{4+} в 1 мл раствора.

3. Определение урана при помощи 8-оксихинолина (оксина). Метод основан на образовании в нейтральной или щелочной среде красно-бурого соединения урана с 8-оксихинолином. Навеску тонкоизмельченного минерала в 1 г (а при малых содержаниях урана в 5 г) растворяют в фарфоровом тигле в 10 мл с концентрированной соляной кислотой при нагревании. После охлаждения прибавляют 20 мл раствора карбоната аммония [к 20 г $(NH_4)_2CO_3$ прибавляют 100 мл крепкого аммиака и 100 мл воды]. Нерастворимый осадок вместе с образовавшимся от карбоната аммония осадком отфильтровывают. Каплю 5 % спиртового раствора оксина помещают на фильтровальную бумагу и прибавляют каплю полученного испытуемого раствора. Появление красно-бурого пятна указывает на присутствие урана. Чувствительность, метода 10 мкг урана в одной капле.

4. Определение урана (U^{6+}) при помощи флуоресцеина. Две капли испытуемого почти нейтрального раствора, содержащего шестивалентный уран, прибавляют к 2 мл 0,04 % раствора флуоресцеина и стряхивают с 3 мл хлороформа. Через непродолжительное время на границе раздела появляется светло-красная окраска. Предел чувствительности $2,4 \text{ мкг } (UO_2)^{2+}$ в 1 мл раствора.

По другому варианту каплю испытуемого раствора смешивают на стеклянной пластинке с каплей 0,12 % раствора флуоресцеина и тремя каплями 5 % раствора хлористого аммония. В течение 30 мин развивается отчетливая красная окраска.

5. Определение урана (U^{6+}) действием салицилата натрия $C_6H_4ONHCOONa$. Сильно разбавленные нейтральные растворы солей уранила при действии салицилата натрия принимают красно-оранжевую окраску. К испытуемому раствору прибавляют 10 % раствор ацетата натрия и насыщенный раствор салицилата натрия. Реакции мешают свободные минеральные кислоты, а также ионы Fe^{3+} , Ti^{4+} , F^- , PO_3^{4-} . Окраска, вызываемая ионами салицилата, зависит от концентрации водородных ионов. Прибавлением различных количеств ацетата и салицилата натрия указанных концентраций, устанавливают (по индикаторной бумажке) значение $pH \approx 7,5$. Эта концентрация водородных ионов соответствует максимальному развитию окраски с солями уранила.

6. Реакция с ализарином S. Полоску фильтровальной бумаги пропитывают 0,5 % раствором ализарина S, высушивают, а затем помещают на нее при помощи пипетки каплю нейтрального или слабо кислого испытуемого раствора. Получившееся на бумаге влажное пятно держат в продолжении 1 мин над горлышком склянки с концентрированным аммиаком, а затем кладут на стеклянную пластинку, на которой помещена капля 80 % уксусной кислоты. Через несколько минут происходит нейтрализация аммиака парами уксусной кислоты и фиолетовое окрашивание ализарина исчезает, в то время как фиолетовое пятно соединения уранилализарина сохраняется.

Вышеприведенные способы определения урана в минералах и горных породах по эффекту реакций и широте применения неравнозначны. Многие из них требуют кропотливой работы по отделению маскирующих окраску элементов, а также редких органических реактивов. При наличии последних, перед проведением реакций необходимо решить по внешним признакам минерала, какие элементы могут мешать определению урана.

2.2. Определение тория

Качественное определение тория в значительной степени осложнено близостью свойств тория с элементами, ассоциирующимися с ним в природных образованиях (редкие земли, четырехвалентный уран, иттрий, цирконий, частично титан). Наличие одной степени окисления у тория, а также бесцветность иона ограничивают число реакций, пригодных для его определения [1].

Для обнаружения тория предложен ряд реакций, основанных на образовании окрашенных соединений тория с органическими реагентами, как например, с ауринтрикарбоксильной кислотой (алюминон), хинализарином, ализаринсульфонатом натрия, галловой кислотой и многими другими. Однако эти реагенты пригодны лишь для качественного определения тория, отделенного от прочих элементов, и не применимы в присутствии редких земель, циркония, четырехвалентного урана и других элементов. Вследствие этого, обнаружение тория в минералах и рудах, где, как правило, торий сопровождается мешающими определению элементами, представляет известные трудности. Рассмотрим два наиболее распространенных способа качественного определения тория.

1. Определение тория при помощи реактива торон. Торон растворяется в воде и разбавленных кислотах, окрашивая раствор в оранжевый цвет. Разбавленные растворы имеют почти желтый цвет. В присутствии тория образуется малиново-красный осадок или, в разбавленных растворах, розовое окрашивание. В соляно- или азотнокислых растворах эту цветную реакцию дает только один торий. Способные, кроме тория, в этих условиях осаждаться цирконий, гафний и титан образуют оранжево-красные осадки или такого же цвета раствор. Редкие земли и четырехвалентный уран дают розово-красное окрашивание только в уксуснокислом растворе. При очень большой концентрации солей редких земель наблюдается небольшое изменение оранжево-желтой окраски реактива. Обнаружению тория мешают анионы, дающие с ним комплексные соединения: фтор-, сульфат-, фосфат- и арсенат-ионы, а также органические вещества.

При отсутствии прочих элементов торий обнаруживают предельно просто: к испытуемому раствору, подкисленному соляной или азотной кислотами, прибавляют по каплям 0,05–0,2 % водный раствор реагента. В присутствии тория возникает красно-малиновый осадок или окрашивание раствора.

Содержание в исследуемом растворе свободной соляной кислоты до 1 % не влияет на окраску; более высокая концентрация кислоты

вызывает ослабление окраски. Большой избыток торона затрудняет наблюдение изменения желтой окраски в розовую, поэтому реагент добавляют постепенно по каплям. Чувствительность реакции, проводимой в пробирке или фарфоровом тигле, 1 мкг тория в 1 мл раствора.

2. Определение тория с ализарином S (ализаринсульфонатом натрия). Желтый раствор ализарина S образует с нейтральным или слабоуксуснокислым раствором тория красно-фиолетовое окрашивание или такого же цвета осадок. Так как с ализарином комплексные соединения образуют уран, цирконий, титан, железо, то они должны быть отделены путем осаждения тория и редких земель щавелевой кислотой. После восстановления перекисью водорода марганца до двухвалентного состояния жидкость в тигле упаривают досуха, обрабатывают пятью каплями воды и снова упаривают для удаления всей соляной кислоты. Остаток растворяют в 1–2 каплях щавелевой кислоты, смесь немного нагревают, добавляют 5 капель воды, перемешивают, вводят 1–2 капли 1 % водного раствора ализарина S и вновь перемешивают. При наличии тория появляется красно-фиолетовое окрашивание. Реакцию рекомендуется проводить на фарфоровой пластинке. В навеске минерала около 20 мг можно обнаружить до 1 % тория.

Используемая и рекомендуемая литература

1. Алимарин И.П., Фрид Б.И. Количественный микрохимический анализ минералов и руд. Практическое руководство. – М.: Госхимиздат, 1961. – 399 с.
2. Галюк В.А. Руководство к лабораторным занятиям по курсу «Минералогия и геохимия радиоактивных элементов». – М.: Высшая школа, 1964. – 138 с.
3. Гецева Р.В., Савельева К.Т. Руководство по определению урановых минералов. – М.: Госгеолтехиздат, 1956. – 260 с.
4. Коренман И.М. Краткое пособие по качественному микрохимическому анализу. 2-изд. – Л.: ОНТИ–ХИМТЕОРЕТ, 1935. – 101 с.
5. Соболева М.В., Пудовкина И.А. Минералы урана. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – 408 с.
6. Столяров К. П. Руководство по микрохимическим методам анализа: Учеб. пособие. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1981. – 248 с.
7. Юшко С.А. Методы лабораторного исследования руд: учебное пособие для вузов.–5-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1984.– 389 с.

8. Якжин А.А. Поиски и разведка урановых месторождений. – М.: Гостеолтехиздат, 1961. – 460 с.

Глава 3. Метод отпечатков

Этот метод, называемый также контактным, широко используется в минераграфии при изучении рудных минералов в отраженном свете. Реакции по методу отпечатков применяют также для установления химических элементов, входящих в состав рудных минералов, что в значительной степени облегчает их диагностику. Этот метод, благодаря своей простоте и доступности, позволяет обнаруживать урановые минералы в руде (кроме цирконосиликатов, титанатов, титанотанталониобатов, не реагирующих с азотной кислотой) и делать заключение о характере их распределения.

Реакции по методу отпечатков с успехом могут быть применены и при сплошном опробовании кернов, так как с помощью отпечатков можно получать развертки керна (рис. 3), на которых проявляются площади распространения минералов, содержащих определенные химические элементы [4].

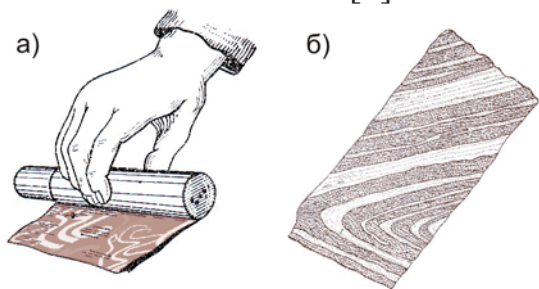


Рис. 3. Получение отпечатка с керна [4]:
а)–закатка керна в фотобумагу;
б)–развертка отпечатка керна

Метод отпечатков основан на том, что при соприкосновении поверхности минерала (лучше пришлифованной, но не обязательно) с желатиной фотобумаги, на последней после проявления образуется нерастворимый осадок соли.

Для получения стойкого отпечатка реактив, применяемый в качестве проявителя, должен давать с испытуемым химическим элементом нерастворимые в воде соли. В противном случае при промывании отпечатка водой цвет осадка становится очень бледным и может полностью исчезнуть. Иногда один и тот же реактив может дать цветные реакции с несколькими химическими элементами, входящими в состав анализируемых

В качестве растворителя обычно применяется азотная кислота (различных концентраций), которая образует растворимое соединение урана – нитрат уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Проявителем служит 5–20 % раствор

ферроцианида калия $K_4[Fe(CN)_6]$, который, взаимодействуя с нитратом уранила, дает на фотобумаге нерастворимый в воде осадок комплексной соли $K_2UO_2[Fe(CN)_6]$. Фотобумага может быть заменена обычной чертежной или фильтровальной бумагой, не требующей предварительной обработки.

Получение отпечатка проводится следующим образом. Фотографическая (чертежная или фильтровальная) бумага смачивается азотной кислотой, излишки которой примерно через 1 мин, т. е. после пропитывания бумаги, удаляют при помощи фильтра. Для этой цели смоченная растворителем фотобумага помещается между двумя листочками фильтровальной бумаги. Фотобумага должна быть влажной, но не мокрой. Затем к влажной поверхности бумаги прижимают рукой или специальным прессом полированный шлиф или штуф на 1–3 мин; при этом находящаяся в порах бумаги азотная кислота растворяет тонкий поверхностный слой урановых минералов. По истечении необходимой экспозиции, которая зависит главным образом от степени растворения минерала, бумага снимается со шлифа и обрабатывается проявителем, после чего образуется красновато-коричневый отпечаток, строго соответствующий контурам выделений минералов. Полученный отпечаток тщательно промывается в воде и высушивается.

Чтобы получить четкий и устойчивый отпечаток на фотобумаге, последнюю следует предварительно подготовить к работе. Для этого бумагу обрабатывают раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ для удаления солей серебра с ее поверхности. Для приготовления раствора 100 г сухой соли тиосульфата растворяют в 500 мл воды, после чего погружают в него на 20–40 мин. фотобумагу. По истечении срока последнюю тщательно промывают сначала простой, а затем дистиллированной водой и проверяют на чистоту (бумага, содержащая химическую примесь железа, для работы непригодна). После просушивания фотобумага нарезается на полоски нужных размеров и хранится в эксикаторе.

Лучше всего для отпечатков использовать тонкую гляцевую бумагу. На фильтровальной бумаге получаются менее четкие отпечатки, но она незаменима в полевых условиях, когда нужно определить распределение урановых минералов в штуфе, не имеющем ровных поверхностей. Смоченная растворителем фильтровальная бумага, в которую заворачивают образец, плотно прилегает к его поверхности и после проявления может быть использована при отборке материала для изготовления шлифов.

Определению урана мешают медь и молибден, которые дают несколько похожие цветные отпечатки. Влияние молибдена может быть устранено промывкой отпечатка в 20 % растворе ацетата натрия CH_3COONa , при действии которого желто-бурое окрашивание, вызванное молибденом, исчезает, а красновато-коричневая окраска от урана сохраняется. Отпечаток меди, входящей в состав вторичных минералов (малахита, халькозина, борнита), заметно отличается от отпечатка урана своим фиолетово-розовым тоном на фотобумаге и розовато-бурым на чертежной бумаге. Медь, содержащаяся в халькопирите, который в условиях опыта не растворяется в HNO_3 , отпечатка не дает. В отдельных случаях, когда затруднительно дать однозначный ответ, необходимо сделать проверку на медь. Для этой цели полученный отпечаток промывают в 20 % растворе йодида калия или 5 % растворе едкого кали. В результате проведенных реакций окраска от меди в первом случае сильно темнеет, а во втором случае переходит в голубую; красновато-коричневая окраска от урана не изменяется.

Получение четких отпечатков обусловлено прежде всего правильным подбором концентрации азотной кислоты.

Первичные урановые минералы типа окислов, торосиликатов и органических соединений дают четкие отпечатки только с концентрированной азотной кислотой. При получении отпечатков слегка окисленных разностей этих минералов в качестве растворителя можно использовать 50 % азотную кислоту.

Вторичные урановые минералы, относящиеся к группе гидратов окислов и урановых черней, дают наиболее четкие отпечатки с 20–50 % азотной кислотой.

Вторичные урановые минералы типа карбонатов, сульфат-карбонатов, силикатов, фосфатов, арсенатов, ванадатов и сульфатов дают наиболее четкие отпечатки с 10–20 % азотной кислотой.

Минералы, не реагирующие с азотной кислотой (титанаты, титанотанталониобаты, танталониобаты и цирконосиликаты), отпечатков не дают.

Стойкость отпечатков зависит от того, в каком месте желатины фиксируется растворенный химический элемент. Если растворитель и время экспозиции выбраны правильно, раствор фиксируется только в порах желатины, отпечаток после проявления получается стойкий. Если применяют слишком сильный растворитель и длительную экспозицию, то раствор выходит за пределы пор желатины на ее поверхность, в результате отпечаток получается размытым и неустойчивым. При

правильном режиме растворения контуры мельчайших элементов структуры получают в отпечатке совершенно четкими и четко дублирующими (в перевернутом положении) контуры испытуемых минералов штуфа.

Для удобства и экономии времени можно применять фотобумагу, предварительно обработанную раствором ферроцианида калия и просушенную. Для получения отпечатка в данном случае достаточно пропитать бумагу растворителем, просушить ее фильтровальной бумагой и привести в контакт с пришлифованной поверхностью образца. Время экспозиции устанавливается экспериментальным путем.

Используемая и рекомендуемая литература

1. Галюк В.А. Руководство к лабораторным занятиям по курсу «Минералогия и геохимия радиоактивных элементов». – М.: Высшая школа, 1964. – 138 с.
2. Гецева Р.В., Савельева К.Т. Руководство по определению урановых минералов. – М.: Госгеолтехиздат, 1956. – 260 с.
3. Соболева М.В., Пудовкина И. А. Минералы урана. Госгеолтехиздат, 1957. 408 с.
4. Юшко С.А. Методы лабораторного исследования руд. Учебное пособие для вузов. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1984. – 389 с.
5. Якжин А.А. Поиски и разведка урановых месторождений. – М.: Госгеолтехиздат, 1961. – 460 с.

Глава 4. Люминесцентный анализ

4.1. Свойства люминесценции

Люминесценция – (*lumen* – свет; *escent* – суффикс, означает слабое действие) способность некоторых веществ испускать видимый свет под воздействием различного рода излучений (ультрафиолетового, рентгеновского, лазерного и пр.).

В настоящее время *люминесценцией* называют неравновесное излучение, избыточное по отношению к тепловому излучению тела, после возбуждения продолжающееся в течение времени, значительно превышающего период световых колебаний ($\tau \sim 10^{-10}$) [10].

На практике люминесценцию часто разделяют на:

- флюоресценцию, быстро затухающую после окончания возбуждения (от 10^{-9} до 10^{-1} с);
- фосфоресценцию, затухание которой заметно на глаз (дольше 10^{-1} с).

Независимо от вида люминесценции, ее механизм можно упрощенно представить в виде трехстадийного процесса.

На первой стадии (возбуждение) веществу передается некоторый запас энергии, поглощая который электрон, ион, молекула или вещество в целом переходят с основного (невозбужденного) энергетического уровня 1 на возбужденный уровень 2.

В течение следующей стадии происходит рассеяние возбуждающей энергии: возбужденные частицы вещества теряют часть энергии, переходя на промежуточный энергетический уровень 3. Выделившаяся за это время энергия распространяется по всему объему вещества и расходуется на его нагревание.

Последняя стадия – переход возбужденной частицы на основной энергетический уровень 1 – сопровождается испусканием кванта света. Подобные переходы называются излучательными.

Таким образом, явление люминесценции заключается в излучательном переходе электрона, иона, молекулы в кристалле из возбужденного состояния в состояние с меньшей энергией (основное).

Минералы, обладающие непрерывным энергетическим спектром (самородные металлы и природные сплавы) не люминесцируют, так как вся энергия возбуждения в них преобразуется в тепловую. Появление энергетических уровней, с которых возможны излучательные переходы, как правило, вызывается присутствием в минералах различного рода активаторов, т. е. дефектов структуры (ими могут быть вакансии, атомы примесей, их агрегаты и пр.), называемых центрами люминесценции (ЦЛ) или центрами свечения (ЦС).

В одном из ранних способов – разделении на флуоресценцию и фосфоресценцию – за основу было взято время наблюдения излучения после прекращения возбуждения. Флуоресценция характеризуется тем, что наблюдение за ней возможно только во время возбуждения или по крайней мере в очень короткий отрезок времени после прекращения возбуждения. Фосфоресценция отличается тем, что свечение может продолжаться достаточно длительный промежуток времени. Однако, такая классификация носит чисто внешний и непринципиальный характер, так как возможны случаи, когда флуоресценция обладает длительностью большей, чем фосфоресценция.

В зависимости от способа возбуждения выделяют несколько видов люминесценции, различающихся также характером физических процессов, протекающих в минерале [10]:

фотолюминесценция – возбуждение производится электромагнитным излучением оптических частот;

катодолюминесценция – возбуждение осуществляется за счет энергии падающих электронов;

радиолюминесценция – возбуждение возникает под действием различных видов радиоактивного излучения;

хемилюминесценция – возбуждение возникает за счет энергии химических реакций;

термолюминесценция – свечение возникающее при нагревании;

триболюминесценция – свечении возникающее при трении.

Разные виды люминесценции требуют для своего изучения различной аппаратуры и позволяют получать разные данные о составе и структуре минерального вещества.

Наиболее широко распространены фото- и термолюминесценция из-за относительной простоты интерпретации получаемых данных и их применения для решения практических задач, не требующих сложной и дорогой аппаратуры.

Классификации люминесценции по типу возбуждения и длительности свечения касаются внешней стороны этого явления, но не затрагивают его физической сущности. По характеру кинетического механизма люминесценцию можно разделить на несколько типов.

Резонансная люминесценция наблюдается в том случае, когда возбужденный атом возвращается в основное состояние, испуская фотон той же энергии, что и поглощенный. Излучение происходит с непосредственно достигнутого при возбуждении энергетического уровня. Подобная люминесценция характерна для паров металлов, но не для кристаллов, поскольку атомы последних, находясь в связанном состоянии, с легкостью передают друг другу энергию в виде тепловых колебаний, в результате чего часть возбуждающей энергии рассеивается, и энергия испускаемого фотона становится меньше энергии поглощенного (иначе говоря, происходит увеличение длины волны фотона λ - так называемое стоксовское смещение).

Спонтанная люминесценция включает в себя безызлучательные переходы с высших возбужденных состояний (их может быть несколько) на промежуточный энергетический уровень, с которого происходит излучение. Этот вид люминесценции наиболее характерен для минералов. Процессы передачи энергии при этом механизме люминесценции происходят внутри или в непосредственной близости от центров свечения, поэтому люминесценция данного вида носит также название внутрицентровой. Такой люминесценцией обладают ионы редких земель, Cr^{3+} в корунде, комплексы UO_2^{2+} , S^{2-} , O^{2-} и др.

Вынужденная (метастабильная) люминесценция отличается тем, что излучение может происходить сразу с нескольких уровней энергии. Электроны, перешедшие после возбуждения и рассеяния энергии на излучательный уровень с меньшей энергией (он называется метастабильным), могут возвращаться в основное состояние, излучая свет, или, поглощая дополнительную энергию, переходить на уровень с большей энергией t_1 и уже с него, излучая, возвращаться в основное состояние п. Во втором случае излучение запаздывает. Поскольку на излучательный уровень с большей энергией электроны переходят не только после дополнительного поглощения энергии, но и непосредственно из возбужденного состояния, свечение при переходе с этого уровня на основной, одинаковое по длине волны, распадается на две составляющие с разным временем затухания: фосфоресцентную и обычную. Таким образом, метастабильная люминесценция является суммой нескольких процессов, различающихся по длительности затухания, интенсивность которых зависит от температуры. Такая люминесценция характерна для халцедонов, опалов, карбонатов и других минералов.

Рекомбинационная люминесценция связана с ионизацией ионов кристаллической решетки, в результате которой образуются независимые друг от друга подвижные носители заряда (электроны и дырки), вызывающие электропроводность, а также электронные и дырочные центры захвата, играющие роль ловушек для них. Возникают так называемые электронно-дырочные центры (ЭДЦ), образующие дискретные энергетические уровни в промежутке между энергетическими зонами кристалла: валентной и проводимости. При рекомбинации электронов и (или) дырок на центрах люминесценции излучается свет, спектральный состав которого зависит от природы активатора (примесный ион, вакансия и т. п.). При длительном времени жизни центров захвата излучение может происходить не сразу, а в результате возбуждения центров, например, при нагревании, на чем основан метод термолюминесценции.

Центры захвата возникают в минералах также под воздействием природного излучения (гамма-лучей, нейтронов, электронов и пр.) и разрушаются с течением времени или при возбуждении. Для изучения процессов накопления этих центров минералы исследуют методом термолюминесценции или ЭПР, предварительно подвергая облучению в лаборатории.

С помощью спектральных (спектры возбуждения и излучения), кинетических и энергетических характеристик люминесценции можно

получить сведения об энергетической структуре минерала, о дефектах его кристаллической решетки, о химической природе и структуре примесных центров, виде химической связи и т.д.

Спектры возбуждения отражают зависимость интенсивности люминесценции в определенной полосе излучения $\lambda_{из}$ от длины волны $\lambda_{в}$ или частоты $\nu_{в}$ возбуждающего света при его постоянной интенсивности. По спектру возбуждения определяют активную составляющую поглощения и разницу энергий основного и возбужденного состояний. Спектры возбуждения помогают диагностировать центры по известным энергетическим параметрам, установить, является ли люминесценция внутрицентровой или рекомбинационной. По ним выделяют длину волны света, наиболее эффективно возбуждающего люминесценцию исследуемой пробы. По своей природе спектры возбуждения фотолюминесценции аналогичны спектрам поглощения в спектрофотометрии.

Спектры излучения являются основными, получаемыми при люминесцентном исследовании минералов, экспериментальными данными. Они характеризуют распределение люминесценции вещества по длинам волн (или частотам) и определяют цвет люминесценции. Для получения точных энергетических параметров центра свечения необходимо снимать спектр излучения при строго определенной энергии (длине волны) возбуждающего излучения.

В случае фотолюминесценции, из-за рассеивания части поглощенной энергии в кристалле, согласно описанной выше схеме люминесценции, спектр излучения должен быть несколько смещен в длинноволновую область относительно спектра возбуждения согласно закону Стокса - Ломмеля, хотя часть их линий обычно совпадает. Спектры излучения минералов состоят из симметричных полос шириной в несколько десятков нанометров и (или) серии линий, ширина которых значительно уже. Их положение фиксируют по длинам волн, при которых излучение достигает максимумов. Неправильная форма полос говорит о сложном составе минерала. Облегчить разложение широких полос на линии позволяет уменьшение температуры образца, например, съемка спектра при температуре жидкого азота. По положению максимума в спектре устанавливают состав и структуру центра люминесценции. Спектр излучения зависит также от химической природы минерала. Взаимодействие центра с минералом может привести к смещению, расщеплению или запрещению линий спектра.

4.2. Фотолюминесценция

Для исследования люминесцентных свойств радиоактивных минералов, а в частности минералов урана, в основном, используют метод фотолюминесценции. Фотолюминесцентные свойства урановых минералов хорошо изучены в длинных волнах с $\lambda \sim 300\text{--}400$ мкм. Короткие ультрафиолетовые лучи возбуждают еще более яркую фотолюминесценцию урановых минералов, затушевывая при этом оттенки спектра люминесценции. Поэтому они менее пригодны для диагностических целей, и с успехом используются для выявления бедных ураном минералов (урансодержащие гиалиты и др.).

Классификация урановых минералов по фотолюминесцентным свойствам в длинных волнах [6] производится по цвету спектра люминесценции голубовато-зеленый, желтовато-зеленый (рис. 4), желтый и т. д.) и по интенсивности люминесценции (очень сильная, сильная, умеренная, слабая, очень слабая, отсутствует). В каждой группе однотипно люминесцирующих минералов отдельные виды расположены в порядке убывания интенсивности свечения.

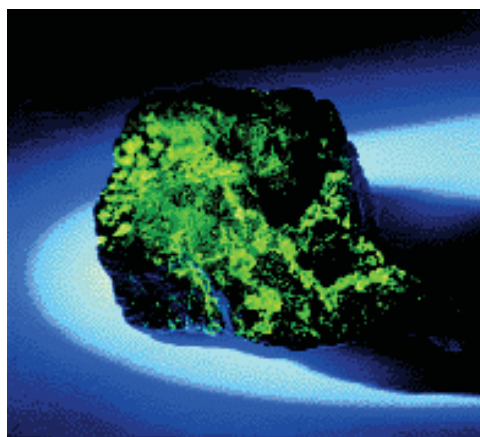


Рис. 4. Зеленое свечение урана в ультрафиолетовых лучах [3]

Характеристика фотолюминесценции урановых минералов [6]:

I. Люминесцирующие очень сильно

а) Голубовато-зеленое свечение (тип шрёкингерита)

Ураноталит $2\text{CaO} \cdot \text{UO}_3 \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

II. Люминесцирующие сильно

а) Голубовато-зеленое свечение (тип шрёкингерита)

Шрёкингерит $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CaCO}_3 \cdot (\text{UO}_2)\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Андерсонит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

б) Желтовато-зеленое свечение (тип отенита)

Ураноцирцит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Отенит $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Ураноспинит $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Салеит $\text{MgO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Новачекит $\text{Mg} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ураношпатит $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Смешанные слюдки кальциевые

- Сабугалит $\text{HAl}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
 Уранопилит $6\text{UO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot (16-17)\text{H}_2\text{O}$
 Урансодержащий гиалит $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (+\text{UO}_2)^{2+}$
 Урансодержащий аллофан $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O} (+\text{UO}_2)^{2+}$
- III. Люминесцирующие умеренно
- а) Желтовато-зеленое свечение (тип отенита)
 Смешанные слюдки медно-кальциевые
 Урансодержащий гиалит $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (+\text{UO}_2)^{2+}$
 Урансодержащий аллофан $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O} (+\text{UO}_2)^{2+}$
- б) Желтое свечение
 β-уранопилит $6\text{UO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- IV. Люминесцирующие слабо
- а) Голубовато-зеленое свечение (тип шрёкингерита)
 Бейлеит $2\text{MgO} \cdot \text{UO}_3 \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
 Раббиттит $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (?)
 Свартцит $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{UO}_3 \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- б) Желтовато-зеленое свечение (тип отенита)
 Урансодержащий гиалит $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (+\text{UO}_2)^{2+}$
 Урансодержащий аллофан $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O} (+\text{UO}_2)^{2+}$
- в) Буровато-желтое свечение
 Соддиит $5\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $12\text{UO}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
- V. Люминесцирующие очень слабо
- а) Грязно-желтовато-зеленое свечение (тип уранофана)
 Склодовскит $\text{MgO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 Уранофан $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 β-уранотил $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 Циппеит $2\text{UO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot (4-8)\text{H}_2\text{O}$
 Карнотит $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 Урансодержащий гиалит $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (+\text{UO}_2)^{2+}$
 Урансодержащий аллофан $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O} (+\text{UO}_2)^{2+}$
- VI. Нелюминесцирующие
- Лермонтовит $(\text{U}, \text{Ca}, \text{TR})_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 Пржевальскит $\text{PbO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 Фоглит
 1) $\text{CuO} \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 2) $\text{CuO} \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 Торбернит $\text{CuO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 Метаторбернит $\text{CuO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 Фритчеит $\text{Mn}(\text{UO}_2)_2^{2+}(\text{PO}_4, \text{VO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (?)
 Бассетит $\text{Fe}(\text{UO}_2)_2^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (?)

Ренардит $\text{PbO} \cdot 4\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
 Девиндит (стасит) $3\text{PbO} \cdot 5\text{UO}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 Дюмонтит $2\text{PbO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 Парсонсит $2\text{PbO} \cdot \text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Смешанные слюдки медные
 Цейнерит $\text{CuO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 Метацейнерит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2^{2+}(\text{AsO}_4)_2 \cdot (5-8)\text{H}_2\text{O}$
 Трёгерит $\text{UO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 Вальпургит $\text{UO}_3 \cdot 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 Тюямунит $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 Сенжьерит $2\text{CuO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 Купроскладовскит $\text{CuO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 Казолит $\text{PbO} \cdot \text{UO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Орлит $3\text{PbO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 Коффинит $\text{U}(\text{SiO}_4)(\text{OH}_4)$ (?)
 Иоганнит $\text{CuO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 Некоторые еще не определенные водные сульфаты
 Молибдаты
 Окислы
 Гидроокислы (скупит ?)
 Торосиликаты
 Цирконосиликаты
 Титанаты
 Тантало-ниобаты и титано-тантало-ниобаты
 Органические соединения

VII. Люминесценция не выяснена

Ферганит $3\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 Раувит $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 6(\text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_4) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
 Уванит $3\text{UO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
 Рётзерфордин $\text{UO}_2 \cdot \text{CO}_3$ (?)
 Ураконит $3\text{UO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
 Фосфуранилит $\text{Ca}_3(\text{UO}_2)_5 \cdot (\text{PO}_4)_4 \cdot (\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (?)
 Шарпит $6\text{UO}_3 \cdot 5\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

По прекращении возбуждения люминесценции у урановых люминесцирующих минералов исчезает послесвечение (фосфоресценция), но, в отличие от других люминесцирующих минералов, для них характерно наличие полос в желто-зеленой и голубой частях спектра, за исключением уранопилита и β -уранопилита, у которых наблюдается сплошной спектр люминесценции [12].

Используя люминесцентные свойства для диагностики минералов урана, нужно иметь в виду следующее [1]:

- помимо урановых минералов желто-зеленое свечение отенитового типа дает виллемит, отличающееся, однако, от уранового наличием остаточного свечения (фосфоресценцией) и отсутствием полосчатости в спектре люминесценции;

- незначительная постоянная примесь люминесцирующих минералов в виде тончайших поверхностных пленок может вызвать свечение минералов, не обладающих этим свойством (как пример можно привести нередко встречаемые пленки отенита на медно-урановых слюдках);

- люминесценцию могут маскировать часто встречающиеся на урановых минералах тонкие пленки гидроокислов железа, что особенно сказывается на слаболюминесцирующих урановых минералах, таких, как уранофан, циппеит и др.

Аппаратура для съемки спектров фотолюминесценции минералов содержит следующие узлы: источник возбуждения люминесценции (лампа-излучатель, монохроматор, светофильтры), камеру или держатель для исследуемой пробы и блок регистрации спектра (монохроматор со светофильтрами и спектрофотометр с регистратором сигнала).

Для возбуждения люминесценции применяют водородные, ксеноновые, реже ртутные газоразрядные лампы низкого, высокого и сверхвысокого давления различной мощности. С повышением давления линии излучения становятся шире, а доля излучения в видимой области спектра увеличивается. Поэтому при возбуждении люминесценции в области 200–300 нм выгоднее пользоваться менее мощными лампами низкого давления, до 80 % излучения которых приходится на линию 253,7 нм. Возбуждающий свет с определенной длиной волны $\lambda_{\text{в}}$ выделяется светофильтрами или монохроматором с кварцевой или дифракционной оптикой (последнее предпочтительнее при съемке спектров возбуждения). Чтобы учесть неравномерность распределения энергии излучения ламп по спектру, измерительную

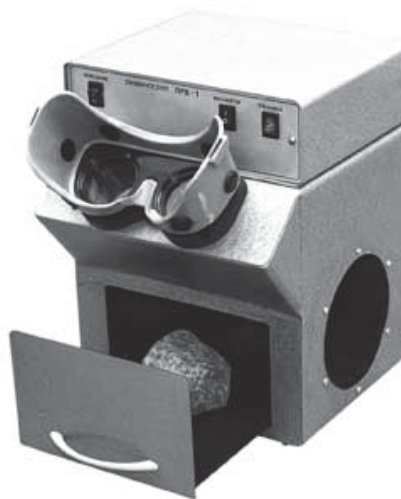


Рис. 5. Люминоскоп ЛРВ-1

установку градуируют по люминофорам с независимым от длины волны возбуждения квантовым выходом.

Для наблюдения фотолюминесценции применяются различного вида осветители (ОИ-18, ЛСП-103), люминоскопы (ЛРВ-1) (рис. 5.) микроскоп-спектрофотометры (МСФУ-К) (рис. 6) предназначенные для фотометрических исследований микрообъектов и микроучастков макрообъектов в проходящем, отраженном, поляризованном, неполяризованном свете и в свете люминесценции.

Для более точного объективного фотометрирования и получения спектра люминесценции применяют люминесцентный фотометр и спектрографы. Кроме того для оперативной диагностики в полевых условиях применяют различные варианты отечественных полевых осветителей-люминоскопов («Шеелит», «Минилиум» и т.д).

При наблюдении фотолюминесценции необходимо [1]:

- штуфы и образцы освобождать от пыли, которая поглощает ультрафиолетовые лучи или сама люминесцирует;
- обязательно сравнивать испытуемые минералы с эталонными минералами (шрёкингерит, отенит, уранофан и др.), представляющими различные по цвету и интенсивности типы свечения.

Метод фотолюминесценции является необходимым при изучении урановых минералов. С помощью ультрафиолетового света под бинокулярным стереоскопическим микроскопом можно отбирать большой чистоты навески мономинеральных проб для различных анализов и оптического изучения.

Фотолюминесцентный анализ урановых минералов позволяет производить только качественное определение содержания урана.

Для количественного определения содержаний радиоактивных элементов также применяются различные методы использующие



Рис. 6. Микроскоп-спектрофотометр МСФУ-К

свойства люминесценции (перловый-люминесцентный анализ, люминесцентным методом с таблеточным окончанием, рентгено-флуоресцентный анализ) (см. раздел IV).

Используемая и рекомендуемая литература

1. Гецева Р.В., Савельева К.Т. Руководство по определению урановых минералов. – М.: Госгеолтехиздат, 1956. – 260 с.
2. Горобец Б.С., Гафт М.Л., Подольский А.М. Люминесценция минералов и руд: учебное пособие. – М.: Недра, 1989. – 53 с.
3. Горобец Б.С. Свечение минералов // Наука и жизнь. – 1998. – № 5.
4. Комовский Г.Ф., Ложникова О.Н. Люминесцентный анализ при изучении руд и минералов. – М.: Госгеолтехиздат, 1954. – 91 с.
5. Марков В.К. Уран и методы его определения. – М.: Атомиздат, 1964. – 503 с.
6. Матросов И.И., Чистиков В.К. Погорелов Ю.Л. Исследование термолюминесценции минералов. Томск: из-во ТГУ, 1979. – 113 с.
7. Мелков В.Г. Полевые приемы люминесцентного анализа радиоактивных минералов и битуминозных горных пород. – М.: Госгеолтехиздат, 1946. – 91 с.
8. Методы изучения урановых месторождений в осадочных и метаморфических толщах / под ред. Я.Н. Белевцева и В.Н. Данчева. – М.: Недра, 1985. – 323 с.
9. Методы минералогических исследований. Справочник. / Под ред. А.И. Гинзбурга. – М.: Недра, 1985. – 480 с.
10. Сидоренко Г.А., Горобец Б.С., Дубинчук В.Т. Современные методы минералогического анализа урановых руд (Методическое пособие). – М.: Энерго-атомиздат, 1986. – 184 с.
11. Столяров К.П., Григорьев Н.Н. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. – Л.: Химия, 1967. – 364 с.
12. Якжин А.А. Поиски и разведка урановых месторождений. – М.: Госгеолтехиздат, 1961. – 460 с.

Глава 5. Методы электронной микроскопии

5.1. Общие сведения об электронной микроскопии

Электронная микроскопия – совокупность методов исследования с помощью электронных микроскопов микроструктуры тел (вплоть до атомно-молекулярного уровня), их локального состава и локализованных на поверхностях или в микрообъёмах тел электрических и магнитных полей (микрополей). Наряду с этим

прикладным значением, электронная микроскопия является самостоятельным научным направлением, предмет и цели которого включают: усовершенствование и разработку новых электронных микроскопов и других корпускулярных микроскопов (например, протонного микроскопа) и приставок к ним; разработку методик подготовки образцов, исследуемых в электронных микроскопах; изучение механизмов формирования электроннооптических изображений; разработку способов анализа разнообразной информации (не только изображений), получаемой с помощью электронных микроскопов.

Электронный микроскоп – это прибор, который дает возможность получать сильные увеличения объектов, используя для их освещения электроны. Электронный микроскоп позволяет видеть такие мелкие детали, которые не разрешимы в световом (оптическом) микроскопе и широко применяется в научных исследованиях строения вещества.

По принципу действия и способу исследования объектов различают несколько типов: просвечивающие, отражательные, эмиссионные, растровые, теневые электронные микроскопы. Наиболее распространены микроскопы просвечивающего и растрового типа, обладающие высокой разрешающей способностью и универсальностью [22].

По разрешающей способности электронные микроскопы разделяют на три класса (табл. 4).

Таблица 4

Классы микроскопов и их разрешающие способности

Класс микроскопа	Пространственное разрешение
первый	0,2–1,5 нм (2–15 А)
второй	2–3 нм (20–30 А)
третий	5–15 нм (50–150 А).

Для расширения диапазона исследований в последнее время некоторые модели электронных микроскопов снабжены приспособлениями для нагревания или охлаждения объекта в приборе, для механического воздействия на объект.

В электромагнитном просвечивающем электронном микроскопе пучок из электронной пушки фокусируется на объекте конденсорной линзой. Вслед за объектом электроны проходят ограничительную апертурную диафрагму и попадают в объективную линзу, создающую на промежуточном экране первое увеличенное изображение объекта. Через небольшое отверстие этого экрана и проекционную линзу, осуществляющую вторичное увеличение, часть потока электронов изображается на втором экране. Изображение возникает благодаря

флуоресценции экрана. Под экраном для фотографирования изображения помещается кассета с фотопластинками или фотопленкой.

В эмиссионном электронном микроскопе изображение объекта осуществляется электронами, испускаемыми объектом вследствие его нагрева (термоэлектронная эмиссия), освещения (фотоэлектронная эмиссия) или бомбардировки электронами или ионами (вторичная эмиссия).

Изображение в отражательном микроскопе получается в рассеянных (отраженных) лучах.

В электронной микроскопии различают прямые методы исследования (на просвет) и косвенные (с помощью реплик – отпечатков с поверхности объектов). При прямых методах внутрь колонны микроскопа помещают изучаемый объект, при косвенных – реплики. Прямые методы применимы только для тонкодисперсных объектов и тонких пленок. Малая толщина образца необходима, чтобы достигнуть прозрачности его для электронов. Чем больше толщина и плотность объекта, тем сильнее отклонение электронов, а изображение получается только за счет электронов, прошедших объект или отклоненных под малым углом. Кроме того, для исследования прямыми методами объекты должны обладать устойчивостью к воздействию высоких температур и вакуума и необходимой контрастностью.

Объект вносят в микроскоп на диафрагме – круглой металлической пластинке диаметром 2–3 мм с отверстием диаметром 0,1–0,2 мм посередине или на металлической сетке, обычно медной, расстояние между проволоками которой не больше 0,1 мм. Объект предварительно наносят на тонкую пленку-подложку, укрепляют непосредственно на сетку или диафрагму (волокнистые образцы) или на сетку из волокнистых частиц. Пленки-подложки бывают лаковые, оксидные или титановые. Реплики, применяемые в качественных методах исследования, бывают лаковые, кварцевые, угольные (углеродные). Пленки и реплики должны быть прозрачны для электронов, достаточно прочны и не иметь при данном увеличении заметной собственной структуры.

К основным прямым методам исследования относятся светлопольный и темнопольный (применяются также метод муара, стереоскопический, панорамный). Чаще всего применяют светлопольный метод, обладающий максимальным разрешением. Пучок электронов, проходя через объект, рассеивается тем больше, чем толще объект и больше относительная атомная масса составляющего его элемента. Сильно отклоненные электроны поглощаются апертурой

диафрагмой и в создании изображения не участвуют. Электроны, дошедшие до экрана, образуют светлый фон; темные участки соответствуют плотным частицам объекта. При темнопольном методе на темном экране светлые участки создаются теми электронами, которые рассеяны образцом. Темнопольный метод характеризуется повышенной контрастностью изображения.

В качестве объектов исследований электронная микроскопия использует в основном твёрдые тела. Образцы толщиной от 1 нм до 10 мкм (тонкие плёнки, фольга, срезы и т. п.) изучаются в просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ), в которых электроны с энергиями от 1 кэВ до 5 МэВ проходят сквозь объект. Непросвечивающие электронные микроскопы: растровые (РЭМ), зеркальные, ионные и электронные проекторы исследуют структуру массивных тел толщиной существенно больше 1 мкм.

Можно изучать порошки, микрокристаллы, частицы аэрозолей и т. д., нанеся их на подложку: тонкую плёнку для исследования в ПЭМ или массивную подложку для исследования в РЭМ.



Рис. 7. Электронные микроскопы фирмы Karl Zeiss:
а) – просвечивающий; б) – растровый.

С помощью специальных газовых микрокамер – приставок к просвечивающему или растровому электронному микроскопу – можно изучать жидкие и газообразные объекты, неустойчивые к воздействию высокого вакуума. Кроме статических объектов электронная микроскопия позволяет изучать различные процессы в динамике их развития: рост плёнок, деформацию кристаллов под действием

переменной нагрузки, изменение структуры под влиянием электронного или ионного облучения и т. д. Электрон имеет малую инерционность. Это дает возможность исследовать периодические во времени процессы, такие как перемагничивание тонких магнитных плёнок, переполяризацию сегнетоэлектриков, распространение ультразвуковых волн и т. д., применяя методы стробоскопической электронной микроскопии. Электронный пучок «освещает» образец импульсами, синхронными с подачей импульсного напряжения на образец, благодаря чему на экране прибора фиксируется определенная фаза процесса. Предельное временное разрешение при этом может составлять около 10^{-15} сек для просвечивающего электронного микроскопа (практически реализовано разрешение $\sim 10^{-10}$ сек для просвечивающего и растрового электронного микроскопа).

В практике электронно-микроскопического исследования минералогических объектов используются микроскопы ряда фирм Японии, Германии, Чехии, США. Наиболее известными фирмами производящие разнообразные модификации электронных микроскопов и различное дополнительное оборудование являются: Karl Zeiss (рис. 7), Hitachi, Jeol, Tescan, Oxford instruments, Bruker и т.д. Их технические характеристики подробно приведены в соответствующих рекламных проспектах.

5.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет решать широкий круг минералогических задач, и этот круг расширился по мере развития метода. Если первоначально изучались преимущественно форма, размер и относительная толщина минеральных индивидов, недоступных световой оптике из-за малых размеров (<10 мкм), то в настоящее время изучаются также: структурная и фазовая неоднородность, природа окраски минералов, структуры распада твердых растворов, начальные процессы изменения и замещения одних минералов другими, проблемы обособления редких, рассеянных элементов и других ценных микропримесей в виде самостоятельных фаз в минералах-носителях, вопросы изоморфизма, контактные явления на границах зерен минералов (перекристаллизация, двойникование), явления периодичности и сверхпериодичности дефектов кристаллических решеток и многое другое (рис. 8.)

В ПЭМ, в зависимости от решаемых задач, используются различные методы: суспензии, реплики, ионное травление, ультрамикротомирование, декорирование, прямое наблюдение плоских

сеток и др. В настоящее время наиболее используемым и эффективным из методов в ПЭМ является метод микродифракции электронов. Значение микродифракции электронов особенно велико в изучении тонкодисперсных и плохо окристаллизованных минералов, которые являются трудными объектами для классических методов рентгеноструктурного анализа. Многокомпонентные полиминеральные смеси, рентгенограммы которых плохо поддаются расшифровке, также успешно изучаются методом дифракции электронов. Преимущества метода микродифракции по сравнению с рентгеновским анализом определяются более сильным (по сравнению с рентгеновским излучением) взаимодействием электронов с веществом, меньшей длиной волны, возможностью получения точечных картин от отдельных микромонокристаллов (до 0,1 мкм). Важно также то, что исследователь может выбирать в препарате частицы, которые дают дифракционные картины лучшего качества. Таким образом, высоколокальный и высокочувствительный метод микродифракции электронов позволяет проводить не только геометрический (определение параметров элементарной ячейки) фазовый анализ, но, при благоприятных условиях, и структурный анализ новых или слабо изученных дисперсных минералов. Современные просвечивающие электронные микроскопы позволяют проводить комплексное изучение минеральных объектов: получать с одного и того же микрокристалла размером в доли микрона его электронно-микроскопическое изображение и электронограммы, отображающие различные сечения обратной решетки. При наличии энергодисперсионного спектрометра, для этого же микрокристалла можно также узнать его химический состав.

Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) во многом схож

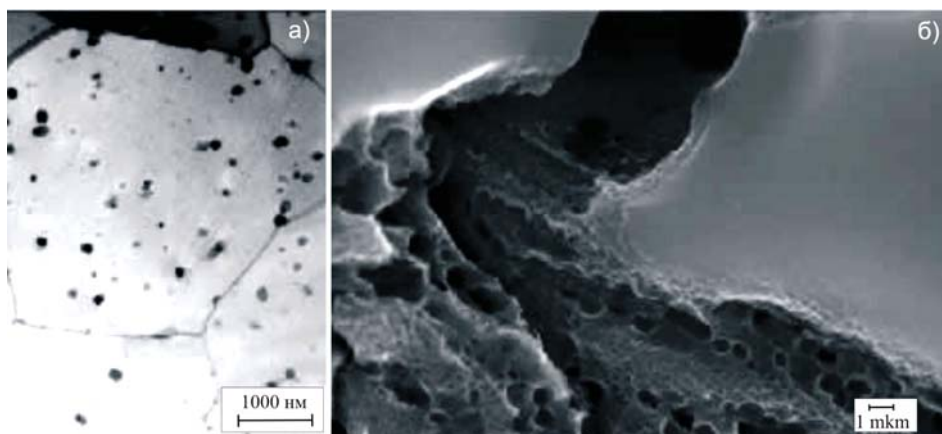


Рис. 8. Фотографии, полученные на ПЭМ [24]:

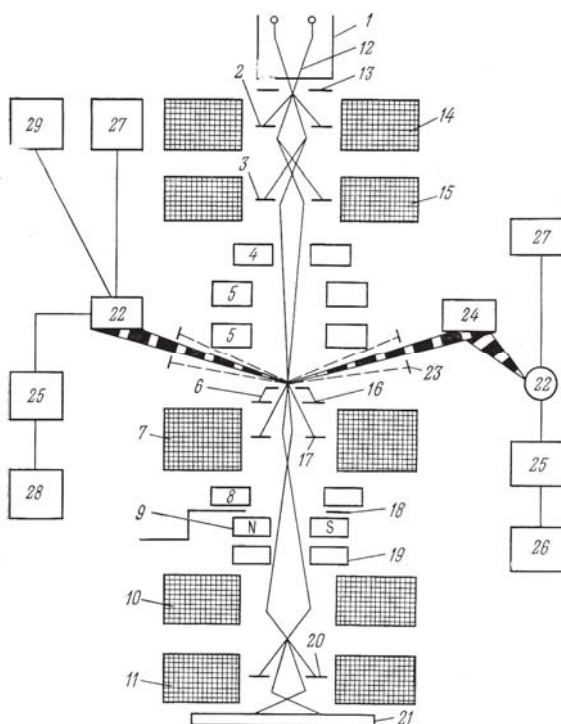
а) – в просвечивающем режиме, б) – в режиме сканирования

со световым микроскопом. Отличие между ними в том, что для освещения образцов в ПЭМ используется не свет, а пучок электронов. В состав обычного просвечивающего электронного микроскопа входят: электронный прожектор, ряд конденсорных линз, объективная линза и проекционная система, которая соответствует окуляру, но проецирует действительное изображение на экран. Источником электронов обычно является нагреваемый катод из вольфрама или гексаборида лантана. Катод электрически изолирован от остальной части прибора, и электроны ускоряются сильным электрическим полем. Чтобы создавать такое поле, катод поддерживают под потенциалом порядка $\sim 100\ 000$ В относительно других электродов, фокусирующих электроны в узкий пучок. Эта часть прибора носит название электронного прожектора. В колонне микроскопа, где движутся электроны, должен быть обеспечен вакуум, так как электроны сильно рассеиваются веществом. Здесь поддерживается давление не выше чем одна миллиардная атмосферного давления.

Рассмотрим схему работы просвечивающего электронного микроскопа (рис. 9). Ряд конденсорных линз фокусирует электронный пучок на образце. Первая из них создает неувеличенное изображение источника электронов, а последняя контролирует размер освещаемого участка на образце. Диафрагмой последней конденсорной линзы определяется ширина пучка в плоскости объекта. Образец помещается в магнитном поле объективной линзы с большой оптической силой –

Рис. 9. Функциональная схема ПЭМ [4]:

- 1 – фокусирующий электрод;
- 2 – диафрагма первого конденсора;
- 3 – диафрагма второго конденсора;
- 4 – отклоняющие катушки; 5 – призмы для юстировки осветителя; 6 – объект;
- 7 – объективная линза; 8 – стигматор объективной линзы; 9 – стигматор промежуточной линзы; 10 – промежуточная линза; 11 – проекционная линза;
- 12 – катод; 13 – анод; 14 – первый конденсор; 15 – второй конденсор;
- 16 – столик объектов с держателем;
- 17 – апертурная диафрагма;
- 18 – селекторная диафрагма;
- 19 – механизм юстировки объектива;
- 20 – диафрагма поля зрения; 21 – экран;
- 22 – детектор рентгеновского излучения;
- 23 – диафрагма спектрометра;
- 24 – кристалл-анализатор; 25 – усилитель импульсов; 26 – счетчик импульсов;
- 27 – источник питания;
- 28, 29 – пересчетные устройства



самой важной линзы ПЭМ, от которой зависит максимально возможное разрешение микроскопа. Аберрации объективной линзы ограничиваются ее диафрагмой аналогично тому, как это происходит в фотоаппарате или световом микроскопе. Объективная линза дает увеличенное изображение объекта (обычно с увеличением порядка 100). Дополнительное увеличение промежуточных и проекционных линз лежит в пределах величин от несколько меньшей 10 до несколько большей 1000. Соответственно, используя современные ПЭМ, можно получить увеличение от менее 1000 до $\sim 1\,000\,000$. Объект исследования, как правило, помещают на очень мелкую сетку, вкладываемую в специальный держатель. Держатель механическим или электрическим способом плавно перемещается вверх-вниз и вправо-влево [20].

5.3. Растровая электронная микроскопия

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) широко используется в научно-исследовательских лабораториях. По своим техническим возможностям он сочетает в себе качества как светового (СМ), так и просвечивающего электронного (ПЭМ) микроскопов, но является более многофункциональным. В основе РЭМ лежит сканирование поверхности образца электронным зондом и детектирование (распознавание) возникающего при этом широкого спектра излучений. Сигналами для получения изображения в РЭМ служат вторичные, отраженные и поглощённые электроны. Другие эффекты, в частности рентгеновское излучение, используется для получения дополнительной информации о химическом составе материала исследуемого образца (РСМА – рентгеноспектральный микроанализ). Все это определяет методические особенности использования РЭМ и создает целый ряд новых дополнительных аналитических возможностей в области электронной микроскопии. Высокая информативность, простота изготовления объектов для исследования, высокая степень автоматизации количественного анализа изображения и обработки результатов измерений и др. делают РЭМ наиболее универсальным прибором для исследования структуры материалов и топографии поверхности (рис. 10).

Проведение исследований на электронных микроскопах, в том числе и на РЭМ, является довольно дорогостоящей операцией. Ее выполняет специально подготовленный оператор и от разработчика требуется четко сформулированное техническое задание на проведение исследования.

Принцип действия РЭМ основан на использовании некоторых эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом. В результате взаимодействия электронов с образцом (веществом) генерируются различные сигналы. Основными из них являются поток электронов: отраженных, вторичных, Оже-электронов, поглощенных, прошедших через образец, а также излучений: катодолюминесцентного и рентгеновского.

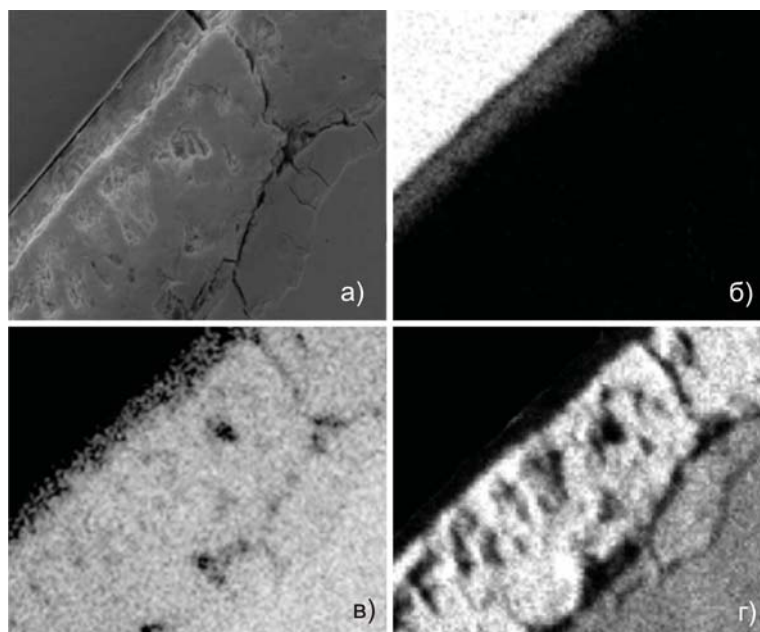


Рис. 10. Исследования на РЭМ образца из опытного твэла [23]:

а) – изображение зазора; карты распределения:

б) – циркония, в) – урана, г) – кислорода

Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощённые электроны. Остальные излучения применяются в РЭМ как дополнительные источники информации.

Важнейшей характеристикой любого микроскопа является его разрешающая способность. Она определяется: площадью сечения или диаметром зонда, контрастом, создаваемым образцом и детекторной системой и областью генерации сигнала в образце.

Диаметр зонда в основном зависит от конструктивных особенностей и качества узлов микроскопа и прежде всего электронной оптики. В современных РЭМ достигнуто высокое совершенство компонентов конструкции, что позволило уменьшить диаметр зонда до 5–10 нм.

Влияние контраста на разрешающую способность проявляется в следующем. Формирование контраста в РЭМ определяется разностью детектируемых сигналов от соседних участков образца, чем она больше, тем выше контраст изображения. Контраст зависит от нескольких факторов: топографии поверхности, химического состава объекта, поверхностных локальных магнитных и электрических полей, кристаллографической ориентации элементов структуры. Важнейшими из них являются топографический, зависящий от неровностей поверхности образца, а также композиционный, зависящий от химического состава. Уровень контраста определяется также и эффективностью преобразования падающего на детектор излучения, которое создает сигнал на его выходе. Если получаемый в итоге контраст недостаточен, то его можно повысить, увеличив ток зонда. Однако большой поток электронов в силу особенностей электронной оптики не может быть хорошо сфокусирован, то есть диаметр зонда возрастет и, соответственно, снизится разрешающая способность.

Другой фактор, ограничивающий разрешение, зависит от размеров области генерации сигнала в образце. При проникновении первичных электронов в образец они рассеиваются во всех направлениях, поэтому внутри образца происходит расширение пучка электронов. Участок образца, в котором первичные электроны тормозятся до энергии $E=0$, имеет грушевидную форму. Боковое расширение электронного пучка в образце в этом случае имеет величину от 1 до 2 мкм, даже когда зонд имеет диаметр 10 нм. Расхождение электронов приводит к тому, что площадь выхода на поверхность образца электронов будет больше фокуса электронного пучка. В связи с этим процессы рассеивания электронов внутри образца оказывают большое влияние на разрешающую способность изображений, получаемых в отраженных, вторичных и поглощенных электронах.

Схема растрового электронного микроскопа

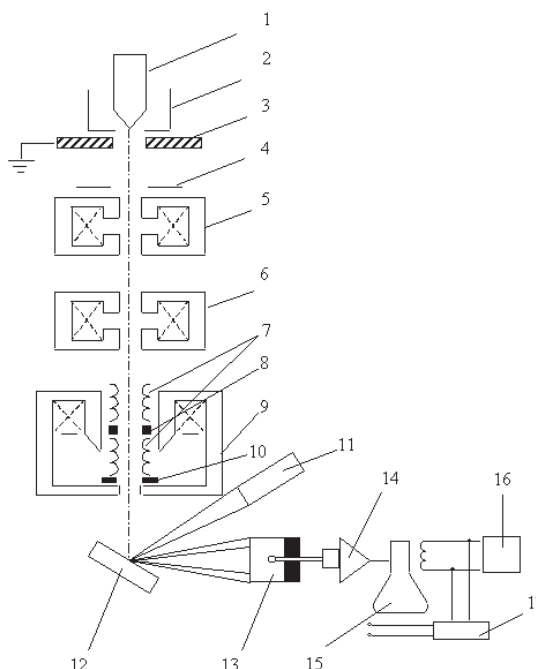


Рис. 11. Принципиальная схема РЭМ [20]

приведена на рис. 11. Он состоит из следующих основных узлов: электронной пушки 1–3, эмитирующей электроны; электроннооптической системы 4–10, формирующей электронный зонд и обеспечивающей его сканирование на поверхности образца 12; системы, формирующей изображение 11–17. РЭМ имеет вакуумную камеру, которая служит для создания необходимого разряжения ($\sim 10^{-3}$ Па) в рабочем объеме электронной пушки и электронно-оптической системы. Составными частями микроскопа являются механические узлы (шлюзы, гониометрический стол и т.д.), обеспечивающие установку и перемещение образца. Несовершенства электронной оптики, как указывалось ранее, оказывают влияние на разрешающую способность микроскопа. К несовершенствам оптики относятся хроматическая, сферическая аберрации и астигматизм.

Хроматическая аберрация возникает из-за различной скорости (т. е. длины волны) электронов и изменении ее по времени, что приводит к непостоянству фокусных расстояний линз. Хроматическую аберрацию уменьшают путем стабилизации ускоряющего электроны напряжения и электрического тока в линзах.

Сферическая аберрация возникает вследствие того, что электроны проходят на различных угловых расстояниях от оптической оси линзы и поэтому по разному фокусируются. Сферическую аберрацию уменьшают наложением строгих ограничений на геометрию полюсных наконечников линз, увеличением ускоряющего напряжения и уменьшением диафрагмы. В этом случае поток формируется электронами, в меньшей степени отклоненными от оптической оси линзы.

Возникновение астигматизма связано с нарушением магнитной или геометрической симметрии линзы. Устранение асимметрии достигается обеспечением высокой геометрической точности изготовления полюсного наконечника линзы и введением специальной системы, называемой стигматором 8, который корректирует магнитное поле линзы, восстанавливая его симметрию.

Стигматор расположен в объективной линзе 9. Внутри нее также находятся две пары электромагнитных отклоняющих катушек 7, каждая из которых служит для отклонения зонда соответственно в x и y направлениях в плоскости перпендикулярной оси потока электронов. Катушки соединены с генератором 16, обеспечивающим синхронность передвижения электронного зонда по образцу и электронного луча по экрану электронно-лучевой трубки 15.

Образец 12 крепится на предметном столике, который может перемещаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях, допускает наклон образца до 90^0 к электронно-оптической оси и вращение вокруг оси от 0 до 360^0 . Электронный пучок, сфокусированный на поверхности образца, вызывает появление отраженных, вторичных и поглощенных электронов, которые используются для получения изображения поверхности образца. Эти сигналы улавливаются специальными детекторами. На схеме РЭМ (рис. 11) представлен только один из возможного набора тип детектора, используемый для регистрации вторичных электронов 13. В детекторе поток электронов преобразуется в электрический сигнал. После прохождения тока через усилитель 14 модулируется яркость экрана.

В качестве детектора вторичных электронов используется детектор Эверхарта-Торнли. Внутри коллектора электроны ускоряются. Для этого на сцинтиллятор 3 подается высокое напряжение порядка 12 кВ. Его влияние на электронный зонд экранируется корпусом коллектора. Вследствие ускорения вторичные электроны получают достаточную энергию, чтобы вызвать световое излучение материала сцинтиллятора, которое по световоду 2 попадает на фотоумножитель 4, где преобразуется в электрический сигнал. Мощность этого сигнала и, следовательно, яркость соответствующей точки на экране при использовании вторичных электронов определяется топографическим контрастом. Характерная особенность топографического контраста в РЭМ - повышенная яркость изображения острых вершин и выступов рельефа поверхности образца, вызывается увеличением выхода электронов с этих участков.

Большая разрешающая способность РЭМ при работе в режиме регистрации вторичных электронов служит причиной того, что именно он используется при изучении топографии поверхности (поверхность излома, протравленного шлифа и др.). При формировании изображения в режиме детектирования вторичных электронов возможно появление композиционного контраста. Однако он относительно невелик.

Для регистрации отраженных электронов могут использоваться различные типы детекторов, в том числе и детектор Эверхарта-Торнли, но с некоторым изменением. Это вызвано тем, что отраженные электроны имеют высокую энергию, движутся прямолинейно, не отклоняясь электрическим полем в отличие от вторичных электронов. Поэтому нет необходимости использовать в детекторе высокие напряжения и, следовательно, коллектор. Эффективность сбора

отраженных электронов зависит от угла наклона детектора к поверхности генерации электронов и расстояния между ними.

Получение изображения в отраженных электронах вызвано тем, что эмиссия этих электронов зависит от порядкового номера химического элемента. Поэтому, например, на плоской поверхности образца участок материала с более высоким средним порядковым номером атомов отражает большее количество электронов. Он выглядит на экране более светлым относительно других участков образца. Полученный контраст называют композиционным.

Изображение в отраженных электронах позволяет определить количество фаз в материале, наблюдать микроструктуру материала без предварительного травления шлифа и др. Выявление структуры материала становится возможным, поскольку химический состав зерен в многокомпонентных системах отличается от химического состава их границ.

В том случае, когда поверхность образца имеет ярко выраженные неровности, то дополнительно к композиционному возникает топографический контраст. Для разделения композиционного и топографического контрастов применяют два детектора отраженных электронов Эверхарта-Торнли.

При сканировании зонда по поверхности образца, имеющего химическую неоднородность и сильно выраженный рельеф, интенсивность сигнала будет меняться. Для улавливания сигнала не требуется специальный детектор. Его роль выполняет образец, в котором образуются поглощенные электроны. Поток поглощенных электронов только усиливается, а затем передается в блок изображения. Метод широко использовался в ранних конструкциях сканирующих микроскопов.

5.4. Электронно-зондовый микроанализ

С помощью электронно-зондового микроанализа возможно определение элементного состава локального участка исследуемого вещества, но в связи с тем, что этот метод непосредственно относится методам электронной микроскопии, рассмотрим этот метод в третьей части (Методы изучения фазового состава радиоактивных руд и минералов).

Электронно-зондовый микроанализ позволяет обнаружить присутствие в объеме порядка $0,1\text{--}2\text{ мкм}^3$ практически всех элементов периодической системы в пределах $0,005\text{--}1\%$ их массового содержания. С его помощью можно проводить количественный химический анализ

шлифов и аншлифов из сплавов, минералов, шлаков, органических и неорганических соединений на все элементы без разрушения исходного образца.

Абсолютная чувствительность электронно-зондового микроанализа гораздо меньше, чем чувствительность методов эмиссионного спектрального или рентгеновского флуоресцентного анализа. Однако уникальным его делает высокая локальная чувствительность (10^{-13} – 10^{-16} г) и некоторые другие особенности. В настоящее время обычным стало использование электронно-зондового микроанализа для диагностики новых минералов, идентификации включений, исследования сростаний минеральных фаз и определение состава различных фаз (рис. 12).

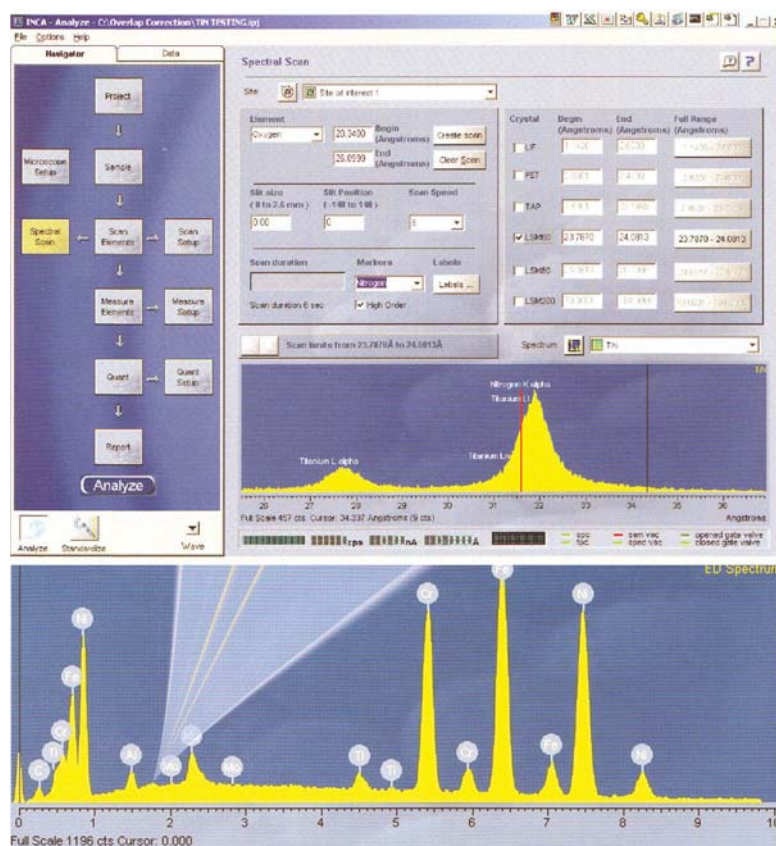


Рис. 12. Спектральная характеристика образца с определением его качественного и количественного химического состава.

Современные электронно-зондовые микроанализаторы — это сложные вакуумные приборы, состоящие из электронно-оптической системы (электронная пушка и электромагнитные линзы), оптического микроскопа и устройства для сканирования распределения элементов по поверхности объекта (рентгеновский спектрометр) (рис. 13). Рентгеновские спектрометры улавливают возникшее в образце

рентгеновское излучение, а специальные приставки автоматически регистрируют интенсивность линий и все параметры процесса.

В настоящее время существуют рентгеновские спектрометры двух типов. Старые, классические спектрометры с волновой дисперсией (ВД или ВС), использующие условие отражения от кристалла Брэггов-Вульфа. Спектрометр с энергетической дисперсией (ЭД) создан на базе полупроводникового детектора, формирующего электрические импульсы, пропорциональные энергии рентгеновского фотона, которые затем сортируются по величине многоканальным анализатором для получения рентгеновского спектра.

Поступающие в многоканальный анализатор импульсы быстро обрабатываются и суммируются в каждом канале анализатора; время набора импульсов устанавливается оператором (например, 100 с). ВД спектрометры, работают в «последовательном» режиме, то есть измеряется интенсивность какой-то одной рентгеновской линии. ВД спектрометр имеет, на порядок, лучшее спектрально-разрешение, однако в ЭД спектрометре весь спектр набирается быстрее и в виде более удобном для интерпретации характеристических линий. РЭМ обычно комплектуются (в качестве дополнительного оборудования) ЭД спектрометрами, хотя иногда на них устанавливают один (реже два) ВД спектрометр. На электронный микрозонд обычно устанавливают несколько ВД спектрометров (как правило, не менее трех, чтобы охватить весь диапазон анализируемых элементов). В последнее время их часто доукомплектовывают ЭД спектрометром [9]

С помощью электронного зонда можно решать задачи качественного, полуколичественного и количественного анализов. При качественном локальном рентгено-спектральном анализе исследователь работает с растровыми картинками распределения элементов в электронах и характеристическом рентгеновском излучении.

При количественном микроанализе производится измерение отношения интенсивности характеристического рентгеновского излучения от анализируемого образца к интенсивности той же линии от эталона (в первом приближении эта величина может считаться равной



Рис. 13. Микроанализаторы (Oxford instruments)

массовому содержанию элемента в исследуемом веществе). Для учета эффектов торможения и рассеяния электронов в веществе образца и эталона, различного поглощения в них характеристического излучения, флуоресцентного возбуждения анализируемой линии как характеристическими линиями других элементов, так тормозным рентгеновским спектром вводятся поправки на атомный номер элемента, поглощение и флуоресценцию [3].

Используя микрозондовый анализ для количественного фазового анализа и высоко оценивая его достоинства для выявления высокодисперсной рассеянной минерализации, необходимо помнить, что с одной стороны этот метод элементного анализа, с другой – его объект – минерал – далеко не так стабилен по своему элементному составу, как это требуется для пересчета данных по содержанию на той или иной минеральной фазы [11]

Используемая и рекомендуемая литература

1. Введение в электронную микроскопию минералов: учебное пособие / Н.Е.Сергеева – М.: Изд-во Мос. ун-та, 1977. –144 с.
2. Кортукоев Е.В., Меркулов М.Ф. Электронно-микроскопическая авторадико-графия. – М.: Энергоиздат, 1982. – 152 с.
3. Маслов А.В. Осадочные породы: методы изучения и интерпритация полученных данных: учебное пособие. – Екатеринбург: из-во УГГУ, 2005. – 289 с.
4. Методы минералогических исследований: справочник / под. ред. А.И. Гинзбурга. – М.: Недра, 1985. – 480 с.
5. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / под ред. И.Б. Боровского. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
6. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие / под ред. В.Л. Миронова. – М.: Техносфера, 2004. – 144 с.
7. Подготовка препаратов для анализа на микрозонде: Метод. Рекоменд / Ю.И. Маликов. – Новосибирск: Изд. ИГиГ СО АН СССР, 1983. – 36 с.
8. Просвечивающая электронная микроскопия материалов: пер. с англ. Г.Томас, М.Дж Горлиндж – М.:Наука, 1983. – 320с.
9. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. – М.: Техносфера, 2008. – 232 с.
- 10.Сапарин Г.В. Введение в растровую электронную микроскопию. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 127 с.
- 11.Сидоренко Г.А. Методические основы фазового анализа минерального сырья, № 4. – М.: ВИМС, 1999. –182 с.

12. Сканирующая зондовая микроскопия поверхности твёрдых тел и связанные с ней технологии: учебное пособие / под ред. П.В. Кузнецова. – Томск: изд-во ТПУ, 2003. – 122с.
13. Стоянова И. Г., Анашкин И. Ф., Физические основы методов просвечивающей электронной микроскопии, – М., 1972.
14. Уикли Б., Электронная микроскопия для начинающих. – М.: Мир, 1975. – 324 с.
15. Электронная микроскопия в минералогии. – М.: Мир, 1979. – 541 с.
16. Электронная микроскопия / под ред. А.А. Лебедева. – М.: Гос-техиздат, 1954. – 636 с.
17. <http://www.corex-russia.ru>
18. http://elstandart.spb.ru/Core/100/dest_3_2_3.htm
19. <http://www.mikroskopia.ru>
20. http://www.icm.by/_private/developments/p284/indexr.html
21. <http://lab.bmstu.ru/rem/Parts2/Parts2/index.htm>
22. <http://postroyka.com.ua/news239.html>
23. <http://www.niiar.ru/omvit/rus/facilities/metstructures.html#Msem>
24. <http://www.kolasc.net.ru/russian/ZGP/ckp/o4.html>.

Глава 6. Термический анализ

Термический анализ представляет собой метод исследования физико-химических и химических превращений, происходящих в веществе при программированном изменении температуры, как при нагревании, так и при охлаждении.

Термический анализ (термография) производится с помощью специальной аппаратуры и в основном, его техническим результатом являются термические кривые – *термограммы (кривые нагревания)*, которые зависят, главным образом, от химического состава и структуры исследуемого вещества.

С помощью этого метода обнаруживают тепловую природу, эндо- или экзотермический характер и температурный интервал превращения. Одновременно с проведением термического анализа часто измеряют и регистрируют ряд других параметров образца в зависимости от температуры – размеры, магнитные, оптические, электрические и другие характеристики.

С особым успехом термография применяется при минералогическо-петрографических исследованиях для диагностирования минералов и установления особенностей их конституции, а также при изучении вещественного состава горных пород и многих видов полезных ископаемых в том числе и радиоактивных руд и минералов. Большим

достоинством метода является возможность определения состава тонкодисперсных полиминеральных природных смесей без разделения их на мономинеральные фракции.

Термический анализ – весьма перспективный метод для решения ряда геологических задач: при массовом опробовании на стадиях поисков, разведки, оценки месторождений полезных ископаемых, при исследовании температур образования и условий синтеза и т.д. [3]

Исходной точкой появления самого принципа термического анализа можно считать 1887 г. Тогда этот метод был применен Ле-Шателье для испытания глинистых минералов. Небольшое количество глины с равномерной скоростью быстро нагревалось до температуры 1300 К, в то время как Ле-Шателье с помощью вложенной в пробу термопары и подключенного к ее клеммам гальванометра наблюдал за тем, в какой степени температура пробы следует темпу нагревания. Результаты измерения были зарегистрированы фотографированием через равномерные промежутки времени узкой световой полосы, отраженной на фотопластинку от зеркала гальванометра.

Из-за возможности одновременно измерять и регистрировать не только тепловые свойства вещества в процессе его нагревания или охлаждения, но и изменения массы, объема, состава и количества выделяющихся газов, электропроводности, магнитной восприимчивости и т.д. термические методы делятся:

- дифференциальный термический анализ (ДТА)
- термогравиметрия (ТГ)
- термодилатометрия
- термомагнитометрия
- термоволюметрия
- дифференциально сканирующая колориметрия
- эманационный метод.

Самым распространенным и основным методом термического анализа является *дифференциально-термический анализ (ДТА)*, который позволяет выявлять и исследовать фазовые превращения и химические реакции, протекающие в веществе при нагревании или охлаждении, по термическим эффектам, сопровождающим эти изменения. Метод основан на важнейших свойствах вещества, связанных с его химическим составом и структурой, отображающихся на тепловых изменениях вещества при его нагревании или охлаждении. ДТА основан на регистрации разности температур между исследуемым образцом и термоинертным эталонным материалом в зависимости от температуры или времени при изменении температуры среды по заданной программе.

В результате анализа получается кривая ДТА. При ее графическом изображении разность температуры откладывается по оси ординат, а время t или температура T по оси абсцисс слева направо.

Анализ выполняется с помощью специальной аппаратуры (пирометров, термических установок и т. п.), позволяющей регистрировать термические кривые. Диапазон температур -200 – $+2000$ °С.

При проведении ДТА тепловые изменения, возникающие в нагреваемом веществе, регистрируются в виде кривой в системе координат по оси ординат – разность температур между исследуемым веществом и термическим эталоном, абсцисса – температура. Зарегистрированная кривая называется кривой ДТА (рис. 14). Если при нагревании исследуемое вещество не испытывает никаких превращений, то разность температур будет равна нулю. В этом случае кривая ДТА регистрируется в виде прямой линии, совпадающей с осью абсцисс, и называется нулевой линией. Если исследуемое вещество отличается своими теплофизическими свойствами, то кривая дифференциальной записи может отклоняться от

нулевого положения вверх или вниз, в дальнейшем кривая ДТА регистрируется параллельно оси абсцисс или под некоторым углом к ней. Эта линия хода термической кривой носит название базисной линии. Если в процессе нагревания при какой-либо температуре в исследуемом образце произойдет фазовое превращение или химическое изменение, сопровождающееся поглощением или выделением тепла, то сразу возникает разность температур между образцом и эталоном. Величина этой разности пропорциональна количеству поглощенного или выделенного тепла. Возникшая разность температур регистрируется отклонением кривой ДТА вверх или вниз от условного нулевого

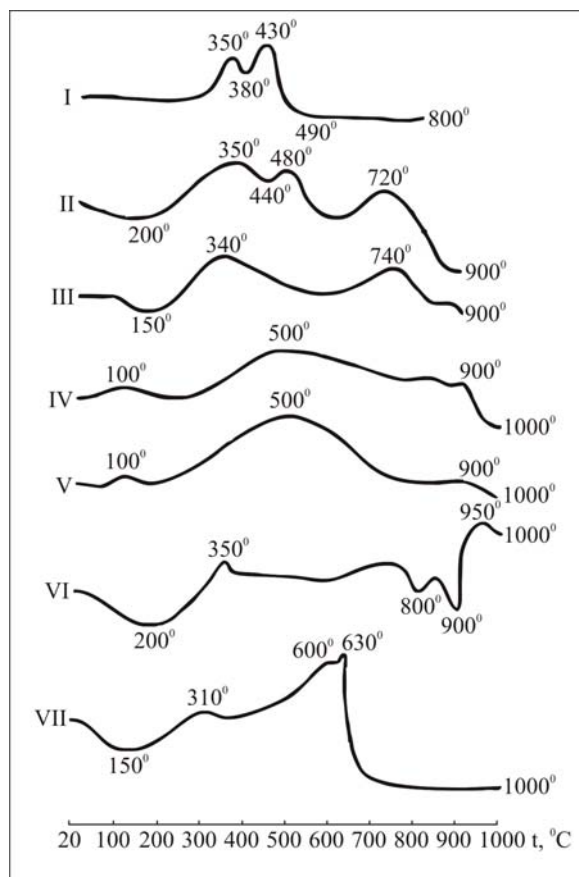


Рис. 14. Термограмма окислов урана:
I–синтетическая двуокись урана;
II–уранинит; III–VII–настуран

положения. Это отклонение от базисной линии, т. е. интервал аномального хода термической кривой, называется термическим эффектом. Термические эффекты, соответствующие процессам, связанным с поглощением тепла, и отображающиеся на кривой ДТА в виде отклонения ниже базисной линии называют эндотермическими, а связанные с выделением тепла и регистрируемые отклонением кривой ДТА вверх, экзотермическими. Эндотермические эффекты обозначают обычно значком (–), а экзотермические (+).

В каждом веществе при его нагревании обязательно должно произойти хотя бы одно превращение, например плавление, испарение, возгонка, сопровождающееся термическим эффектом, и поэтому в принципе все вещества термоактивны. Термоинертным называют то вещество, у которого в данном интервале температур (в котором зарегистрирована данная термическая кривая) не происходит каких-либо превращений (физических, химических), и на кривых нет ни одного эффекта. Присутствие или отсутствие термических эффектов на кривой ДТА в определенном интервале позволяет отнести исследуемое вещество к группе термоактивных или термоинертных веществ. У большинства веществ при нагревании происходит несколько превращений, которые отображаются на кривой ДТА при соответствующих температурных эффектах, характерных для данного вещества. Большинство веществ имеют индивидуальную термическую характеристику (кривую ДТА), которая отражает его поведение при нагревании, зависящее от состава, свойств, его структуры, механизма и кинетики превращения. Таким образом по термограмме можно получить качественную характеристику исследуемого образца. Кроме того рядом исследователей кривые ДТА используются для оценки количественного состава изучаемых объектов [6].

На кривых нагревания возможно зафиксировать различное число и разнообразное сочетание эндо- и экзотермических эффектов (от 1 до 7). Иногда на кривых ДТА фиксируются лишь слабые, расплывчатые эффекты, что характерно для термоинертных веществ.

Большинство веществ имеет индивидуальные геометрические элементы термических эффектов, которые показывают, что кривая ДТА принадлежит данному веществу, а не другому. Количество эффектов, их тепловой знак и геометрические элементы, последовательность расположения экзо- и эндотермических эффектов, обратимость или необратимость термического эффекта (кривая охлаждения) составляют характеристику термограммы.

На полученных кривых определяются следующие характеристики:

- температура начала термического эффекта, т. е. температуру отклонения от базисной линии
- температура максимального термического эффекта (пик, вершина и т.д.), т. е. температура максимального отклонения от кривой;
- температура окончания термического эффекта;
- интервал температур, в котором зарегистрирован эффект;
- амплитуда термического эффекта (высота, глубина термического эффекта);
- площадь термического эффекта, заключенная между базисной линией и кривой ДТА;
- мера величины термического эффекта;
- индекс формы термического эффекта, т. е. мера асимметрии эффекта, которая выражается отношением отрезков, отсекаемых от нулевой линии касательными, проведенными к точкам перегиба термического эффекта, и прямой, восстановленной из точки пересечения касательных;

Геометрические элементы термограммы характеризуют термические эффекты – положение их на термограмме (интервал температур, в которых они протекают), величину (площадь), амплитуду и форму.

Примеры термоактивных минералов:

- с наличием эндоэффектов (слюды, гранаты, амфиболы, тальк, карбонаты);
- с наличием эндо- и экзоэффектов (урановые, фосфаты, каолинит, серпентинит, хлориты) ;
- с наличием экзоэффектов (окислы, сульфиды);
- термоинертные минералы – (полевые шпаты, оливин, нефелин и др.).

Эндо- или экзотермические эффекты отвечают фазовым превращениям или химическим реакциям, происходящим в веществе при его нагревании.

Фазовое превращение – процесс изменения структуры и свойств химического соединения, протекающий без изменения химического состава последнего. Это полиморфные превращения (обратимые и необратимые), переход из аморфного состояния в кристаллическое, плавление, кипение и др.

Химическая реакция – процесс изменения структуры и свойств химического соединения, протекающий с изменением химического состава последнего. Это реакция разложения химического соединения

на составные части и реакции соединения с образованием новых фаз, а также реакции окисления и др.

Эндотермические эффекты – результат фазовых превращений и химических реакций: кипения, испарения, возгонки, восстановления, разложения, разрушения кристаллической решетки минерала без выделения газообразной фазы или с ее выделением, полиморфные превращения и др. Эндотермические эффекты, обусловленные полиморфными превращениями имеют небольшие площади и амплитуды пиков и частично ассиметричны. Многие из этих превращений обратимы. При установлении сущности всех физико-химических превращений, происходящих в минерале при его нагревании, особое внимание обращают на эндотермический эффект, т.к. это соответствует разрушению кристалла.

Экзотермические эффекты обуславливаются переходом из неравновесных форм в равновесные (переход из аморфного состояния в кристаллическое – раскристаллизация стекол, коллоидов или продуктов метамиктного распада и т. п.), реакциями соединения твердых фаз, окислением.

Если экзотермический эффект фиксируется в узком интервале температур в виде интенсивного остроконечного и симметричного пика, то это указывает на большую скорость, «взрывной» характер превращения. Обычно подобные эффекты соответствуют образованию новых кристаллов из тонкодисперсных продуктов распада. Растянutosть, пологая форма и ассиметричность экзотермического эффекта свидетельствуют о каком-то медленном, постепенном процессе, зависящем от окислительной способности окружающей среды, а также от неизометричности зерен образца, обычно такой эффект обусловлен процессами окисления и выгорания.

В настоящее время методом дифференциального термического анализа можно диагностировать более 1000 минеральных видов, в том числе группу тонкодисперсных, коллоидных и метамиктных.

Наиболее полно термические исследования урановых и урансодержащих минералов рассмотрены в работе Ц.Л. Амбарцумян и др. [2].

Современный прибор ДТА состоит обычно из трех термопар (рис. 15). Одной из них (термопара №3) измеряется температура печи, а остальными двумя включенными навстречу друг другу термопарами при помощи высокочувствительного гальванометра измеряется разность температур между печью и пробой. Последняя помещается в одно из трех отверстий блока держателя пробы и в нее укладывается спай

первой термопары. Спаи второй и третьей термопар, измеряющих температуру печи, окружают инертным веществом, не претерпевающим никаких изменений под влиянием тепла, но создающим условия теплопередачи, почти тождественные условиям, в которых находится исследуемое вещество [1].

Держатель пробы нагревается с помощью регулируемой электрической печи. При такой схеме, если температуру держателя равномерно увеличивать, температура, как пробы, так и инертного вещества равномерно повышается до тех пор, пока в исследуемом веществе не начнется химическая реакция или другое превращение с тепловым эффектом. С этого момента, в зависимости от того, является ли реакция экзотермической или эндотермической, начинается, соответственно, повышение или снижение температуры пробы.

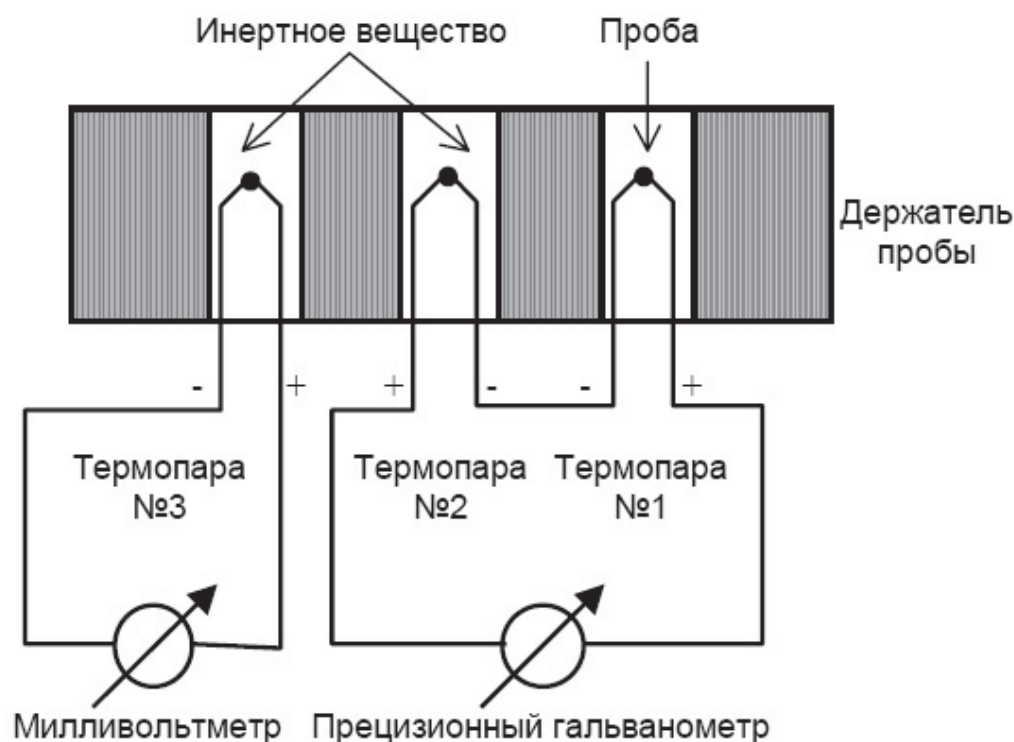


Рис. 15. Дифференциальная схема термического анализа [1]

Таким образом, разность потенциалов между полюсами первой термопары останется неизменной или же начнет повышаться быстрыми темпами. Поскольку эта разность компенсироваться равномерно увеличивающимся напряжением второй термопары не будет, гальванометр даст показания, по знаку и величине соответствующие разности температур.

Если показания гальванометра снимают в зависимости от температуры, наблюдаемой по милливольтметру (например, через каждые 5° или 10° К), и полученные таким способом данные изображают графически, то получают кривые, подобные графику, представленному на рис. 16. Анализ совокупности характеристик одного или нескольких термических эффектов на кривой ДТА позволяет идентифицировать исследуемое вещество (минерал) и оценить его содержание в пробе. В настоящее время разработаны различные модификации приборов в том числе и достаточно компактных и простых в управлении (рис. 17). При качественной интерпретации результатов ДТА используют атласы эталонных термических кривых.

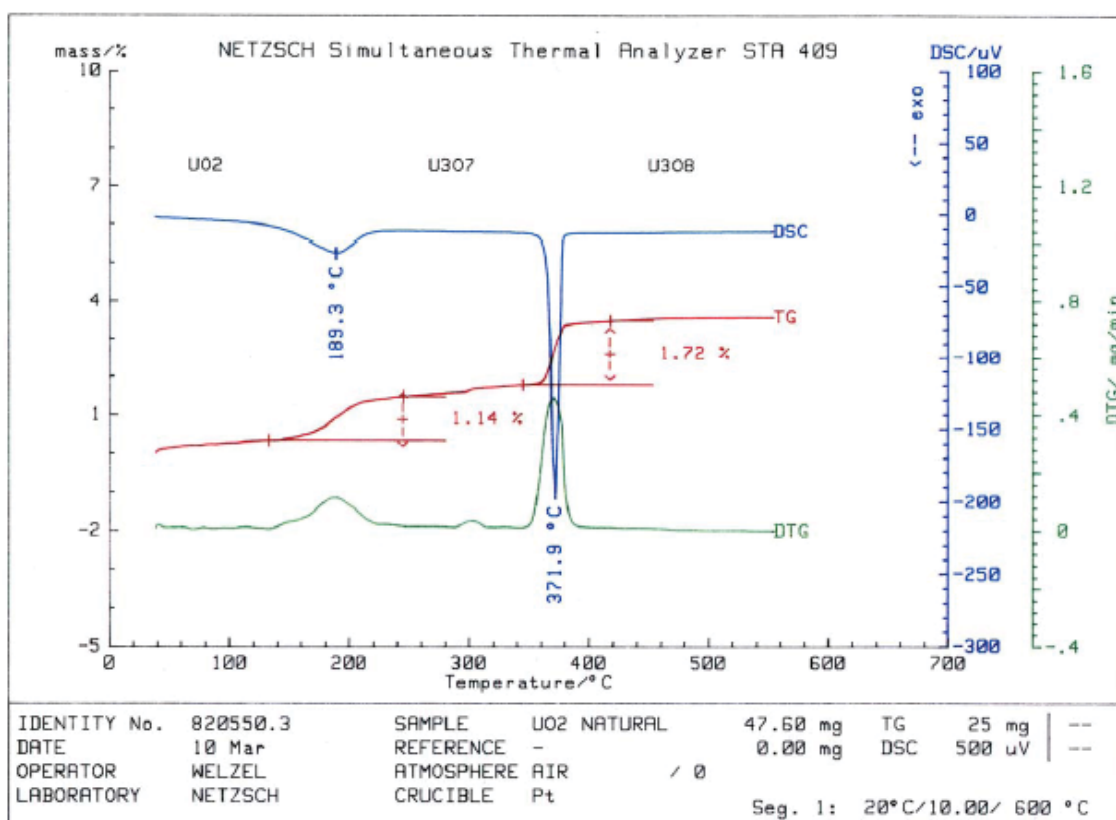


Рис. 16. ДСК кривая нагрева (определения кислородной стехиометрии в UO_2)

Область применения ДТА в гелогии достотаточна широка.

Метод позволяет:

- диагностировать более 100 минеральных видов, в том числе группу тонкодисперсных, коллоидных и метамиктных в смесях без разделения их на фракции;
- исследовать высокотемпературные минералы с термическими эффектами более 1100–1200 градусов такие как амфиболы, эпидоты,

везувианы, гранаты и т.д. (у глин, карбонатов, гидроокислов, галоидов термоэффекты от 200–1000° С);

- определять степень гидротермального изменения ультраосновных и основных пород – серпентинизации, лиственнизации, оталькования и др.;

- устанавливать продукты раскристаллизации кислых и основных вулканических стекол, стекловидных пород;

- определять формы нахождения рассеянного органического вещества в породах;

- изучать вопросы структурной и стратиграфической корреляции;

- устанавливать тип метаморфизма (контактный, региональный);

- определять уровни (фации) метаморфизма пород, содержащих рассеянное органическое вещество;

- определять примеси и т.д.

В последние десятилетия в термоаналитической практике широко распространен комплексный термический анализ. Это связано с тем, что результаты, полученные отдельными независимыми методами, не отличаются достаточной надежностью и плохо сопоставимы между собой, так как в условиях проведения термического анализа процесс разложения образца управляется кинетическими параметрами, свойственными данной термической реакции, а также скоростью тепло- и массопереноса в образце.

При исследовании минерального сырья совместно с дифференциальным

термическим анализом наиболее часто используют термогравиметрию (ТГ),

кроме того в комплексе с ДТА и ТГ в той или иной степени применяют дифференциальную термогравиметрию (ДТГ), термодилатометрию, термомагнитометрию, термоволюметрию и анализируют состав



Рис. 17. Компактный дифференциальный термический анализатор (Netzsch)

газообразных продуктов, выделяющихся из образца в результате термических реакций.

Термогравиметрия – метод, позволяющий регистрировать массу образца в зависимости от температуры или времени при нагревании или охлаждении его в заданной среде с регулируемой скоростью. Результат измерений – термогравиметрическая кривая ТГ.

По оси ординат – изменение массы сверху вниз, по оси абсцисс – время или температура. ТГ дает информацию о процессах, которые в ходе нагревания приводят к изменению массы образца и поэтому является менее информативной, чем ДТА, но с большим успехом используется для количественного фазового анализа. На кривой определяют начальную и конечную температуру, температурный интервал реакции и изменение массы образца.

Метод дифференциальной термогравиметрии – одновременная регистрация изменения массы в зависимости от времени и температуры. Метод реагирует на изменение скорости реакции. Площадь эффекта на кривой ДТГ пропорциональна изменению массы образца. Пик эффекта соответствует максимальной скорости реакции.

Метод термодилатометрии – изменение длины или объема образца в зависимости от температуры. Широко используется при исследовании металлов, керамики, полимеров, для точной диагностики глинистых минералов.

Метод термомагнитометрии – изучает магнитные свойства в зависимости от температуры. Применяется при изучении ферромагнитных минералов и их термических реакций.

Метод термоволюметрии – регистрирует объем выделившегося из образца газа при повышении температуры.

Для получения информации о составе исследуемого образца и природе термических реакций одновременно с ДТА или ТГ нередко проводят анализ выделяющегося газа. С этой целью используют масс-спектрометрию, газовую хроматографию, термогазтитриметрию.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Количественный метод, диапазон измерений 500–800° С.

Эманионный термический анализ – изучает структурные превращения при нагревании, не сопровождающиеся тепловыми эффектами.

Используемая и рекомендуемая литература

1. Альмяшев В. И., Гусаров В. В. Термические методы анализа: Учеб. пособие / А 57 СПбГЭТУ (ЛЭТИ).– СПб., 1999. – 40 с.

2. Амбарцумян Ц.Л., Басалов Г.И., Горжевская С.А., Назаренко Н.Г., Ходжаева Р.П. Термические исследования урановых и ураносодержащих минералов. – М.: Госатомиздат, 1961. – 147 с.
3. Иванова В.П. и др. Термический анализ минералов и горных пород. – М.: Недра, 1974. – 399 с.
4. Теория термического анализа: Физ.-хим. свойства твердых неорган. веществ / Я. Шестак; Пер. с англ. И.В. Архангельского и др. – М.: Мир, 1987. – 455 с.
5. Топор Н.Д. Дифференциальный термический и термовесовой анализ минералов. – Л.: Недра, 1964. – 158 с.
6. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.П. Термический анализ минералов и неорганических соединений». – М.: МГУ, 1987. – 187 с.

Глава 7. Рентгено-структурный анализ

Рентгеновские лучи открыты Вильгельмом Конрадом Рентгеном в 1895 г., когда он проводил эксперименты по получению катодных лучей в запаянной разрядной трубке, завернутой в черную бумагу. Поток электронов в разрядной трубке, ударяясь о стекло трубки, производил слабое рентгеновское излучение, которое заставляло некоторые флуоресцентные материалы, расположенные поблизости светиться в темноте. Были получены новые лучи, длину волн которых хотел измерить Рентген, и эта нерешенная проблема привела к открытию дифракции рентгеновских лучей. В 1912 г. через 17 лет после открытия X-излучения по предложению Макса фон Лауэ рентгеновские лучи были предложены для изучения кристаллов. В 1914 г. – английские физики Брэгги определили структуру галита.

Общие свойства рентгеновских лучей:

- рентгеновские лучи не воспринимаются глазом наблюдателя;
- вызывают свечение некоторых веществ;
- действуют на эмульсию фотопластинок;
- вызывают ионизацию газов;
- рентгеновские лучи проходят сквозь тела, не прозрачные для видимого света. Ослабление интенсивности лучей зависит от плотности и природы вещества, лежащего на их пути;
- рентгеновские лучи распространяются прямолинейно;
- в электрическом и магнитном полях лучи не отклоняются, при прохождении через тела лишь частично рассеиваются. Прохождение рентгеновских лучей через вещество сопровождается рассеянием и поглощением. Рассеяние – когерентное и некогерентное. При

когерентном – длина волны не изменяется, при некогерентном – возрастает.

Современная диагностика органических, неорганических веществ и минеральных образований невозможна без применения рентгеноструктурного анализа, получившего развитие в наше время.

Рентгено-структурный анализ – анализ структуры вещества с помощью рентгеновских лучей.

Принципиальная возможность анализа определяется соизмеримостью длин волн рентгеновского излучения и размеров атомов, ионов и межатомных расстояний, имеющих порядок 0,1 – 0,3 нм. Чаще всего этот вид анализа применяется для исследования твёрдых веществ, обладающих кристаллической структурой, где роль строительных единиц выполняют атомы, ионы, молекулы, комплексы и т.д. Основная закономерность – повторяемость с определённым периодом в трёх направлениях (реже в двух) элементарной ячейки, отражающей всю суть кристаллической структуры каждого вещества, его симметрию, его элементный состав. Период повторяемости в пространственном расположении атомов, атомных плоскостей делает вещество дифракционной решёткой для рентгеновских лучей. Явление дифракции рентгеновских лучей лежит в основе рентгеноструктурного анализа кристаллических веществ.

Каждое вещество обладает присущей только ему кристаллической структурой, только для него характерным расположением в пространстве атомов, ионов. Именно кристаллическая структура определяет индивидуальность каждого минерального вида или соединения, его строение и всей совокупности физических и химических свойств.

Например, одинаковый состав минералов пирит и марказит, кальцит и арагонит, но разное относительное расположение в пространстве атомов, ионов приводит к различию кристаллических структур, индивидуализации каждого минерального вида.

Рентгеноструктурный анализ позволяет осуществлять:

- определение кристаллической структуры минерала или синтетической фазы (характеристики элементарной ячейки – определение сингонии, симметрии, межплоскостных расстояний);
- диагностику по структурным параметрам минерала или синтетической фазы.
- изучение изоморфных серий твердых растворов, их полноты и типа (упорядоченности), выявление блочного изоморфизма;

– изучение реального строения минерала как структурного типоморфного признака (реальная симметрия элементарной ячейки; степень упорядоченности кристаллической структуры); наличие различных видов дефектности (напряжений, вакансий, встрооек, сверхструктуры); текстурированность минерала, т. е. возникновение преимущественной ориентировки кристаллов.

– оценку степени дисперсности и величины кристаллов порошковых образований;

– изучение устойчивости кристаллической структуры минерала и характера фазовых превращений при различного рода воздействиях – температурных, радиационных и т. п.

– фазовый качественный анализ с диагностикой фаз и количественный с оценкой содержания фазовых компонентов;

– изучение рентгеноаморфных и аморфных фаз.

Рентгенографическое изучение минералов урана и особенно уранила для решения поставленных задач требует использования камер большого разрешения или дифрактометра, тщательного промера рентгенограмм и индицирования всех их отражений [13].

В последнее время все шире внедряются методы регистрации рентгеновского излучения с помощью счетчиков, что позволило разработать и осуществить серийный выпуск наиболее совершенной рентгеновской аппаратуры – рентгеновских дифрактометров с автоматической регистрацией картины рентгеновского рассеяния. Созданы автоматические дифрактометры с программным управлением. Современные дифрактометры высокого качества производят в России под маркой ДРОН-7 (рис. 18).

Рентгеноструктурный анализ проводит исследование веществ на атомном уровне.

Рентгеновские лучи ведут себя как электромагнитная волна и как поток дискретных частиц – квантов, имеют длину волны около $1 \text{ \AA}$ (длина волны видимого света $7200\text{--}4000 \text{ \AA}$). Энергия кванта (энергетическая частица) подчиняется закону Планка. Интенсивность излучения при постоянной длине волны тем больше, чем больше напряжение, сила тока, атомный номер вещества. Чем больше атомный номер элемента, тем короче длина волн спектра и тем выше потенциал возбуждения.

Принципиальная основа метода заключается в дифракции рентгеновских лучей, открытая в 1912 году М. Лауэ.

Явление взаимодействия рентгеновских лучей с кристаллами можно рассматривать как их отражение атомными плоскостями и интерференцию отраженных лучей. Лучи, отраженные атомными плоскостями, интерферируя ослабляют или усиливают друг друга. Отражённое излучение с максимальной интенсивностью наблюдается под определёнными углами к плоскости кристалла: под углами, обеспечиваемыми разностью хода лучей, отражённых смежными параллельными атомными плоскостями, равной целому числу длин волн первичного рентгеновского излучения. Дифракция рентгеновского излучения на кристаллической решётке подчиняется закону Вульфа-Брегга (1)

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (1)$$

где n – целое число, d – межплоскостное расстояние, λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол Вульфа-Брегга, под которым лучи, отражённые атомной плоскостью, имеют максимальную интенсивность.

Предполагается, что рентгеновское излучение рентгеновской трубки монохроматическое; зная длину волны, экспериментально измерив углы отражения, определяют расстояние между параллельными плоскостями, имеющимися в данной кристаллической структуре.

Рентгеновская трубка, представляющая собой катод с вольфрамовой нитью, является источником электронов (рис. 19). Внутри анод из металлов – молибдена, кобальта, железа и др., который служит мишенью для электронов. Вольфрамовая нить нагревается проходящим электрическим током и испускает движущиеся электроны, ускоряющиеся по направлению к мишени анода высоким напряжением, т. е. те электроны, которые будут выбивать электроны с внутренних орбит мишени, затем переход электронов с внешних уровней на



Рис. 18. Дифрактометр ДРОН-7

внутренние. При ударе электронов о мишень анода возникают рентгеновские лучи.

Кристаллическая структура характеризуется набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей. Отражение рентгеновских лучей от этих плоскостей, т. е. расстояний между параллельными атомными плоскостями. Чем сложнее кристаллическая структура минерала, тем больше число плоскостей со своим межплоскостным расстоянием можно проследить в ней.

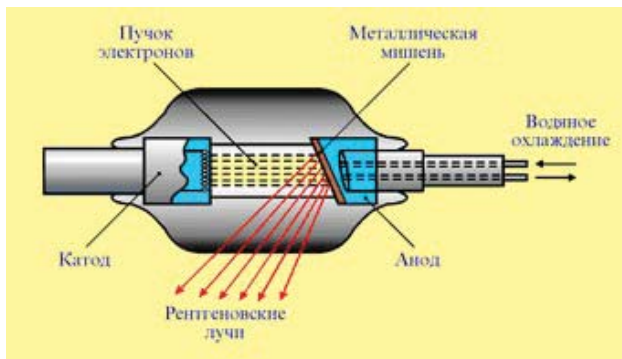


Рис. 19. Устройство рентгеновской трубки

Однако в отличие от отражения света, рентгеновские лучи не отражаются непрерывно от данной кристаллической плоскости. Отражение от системы параллельных плоскостей происходит при определенных условиях. Когда рентгеновский луч воздействует на кристалл, он проникает в него и соответствующий дифракционный эффект происходит не от 1 плоскости, а от бесконечного числа параллельных плоскостей. Сумма их и есть дифракция.

При исследовании минеральных объектов чаще всего применяется *метод порошка (метод Дебая)*. В основе специфики порошковой дифракционной картины лежит тот факт, что поликристаллический объект содержит множество различно ориентированных кристаллов. Углы падения рентгеновского луча на отдельные кристаллы различны, а большое число как самих кристалликов так и их ориентировок обеспечивает получение отражений от всех более или менее плотно заселенных атомами (ионами) плоскостей, т. е. для получения значений всех основных межплоскостных расстояний, которые имеются в анализируемом минерале.

Предварительно образец тщательно растирают в агатовой ступке; полученный порошок прессуют в столбик диаметром 0,5–1,0 мм и высотой 7–10 мм. Столбик укрепляют на препаратодержателе рентгеновской камеры и тщательно центрируют.

В порошковом образце содержится множество мельчайших кристалликов с различной ориентировкой. Среди них всегда есть такие, которые расположены под определенными углами к рентгеновскому лучу и, следовательно, дают отражение. Чтобы количество таких кристалликов было еще больше, дно камеры с препаратодержателем и образцом во время съемки вращается. В результате съемки получается порошковая рентгенограмма (рис. 20). Минералы по рентгенограмме определяют путем сравнения с дебаеграммами эталонных образцов.

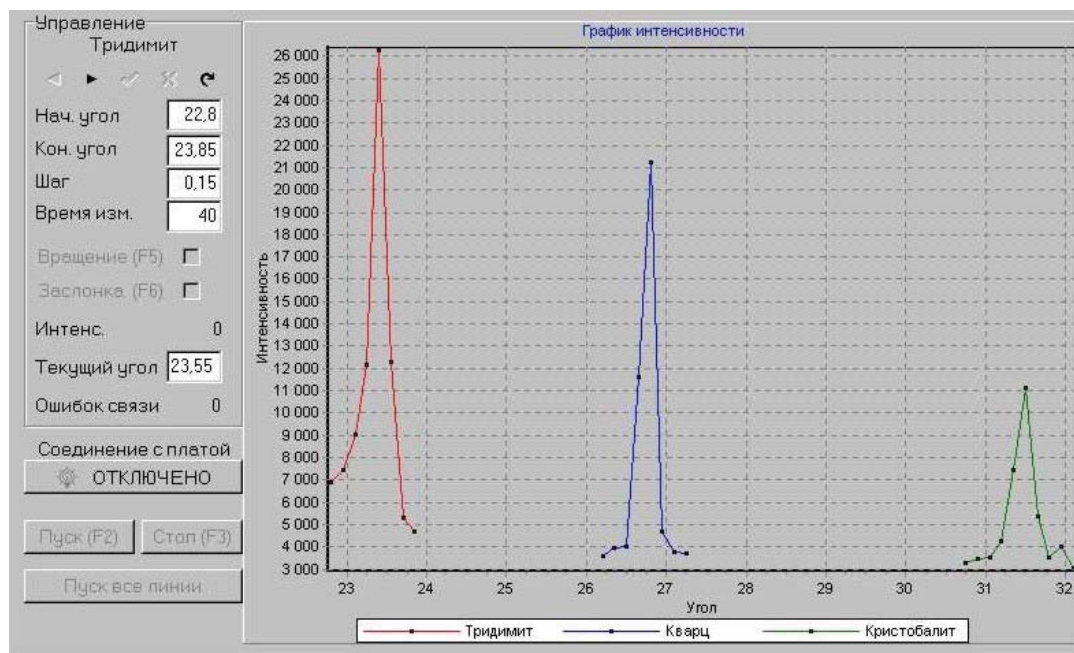


Рис. 20. Дифрактограмма полученная на установке ДРОН

Классический рентгеноструктурный анализ применяют для исследования монокристаллов, достаточно совершенных по своему строению, что довольно редко встречается среди минералов урана. К примеру минералы 4-валентного урана или образуют блочные кристаллы, их сростки, или вообще поликристалличны, или метамиктны. Следовательно, уверенно можно лишь говорить об относительно простой структуре уранинита [12].

Высокая статистическая точность измерения интенсивностей достигается с помощью дифрактометров двух типов [13]. Схема одного из них – автоматического четырехкружного дифрактометра изображена на рис. 21, а. Устройство прибора (четыре изменяющихся угла) позволяет последовательно измерить интенсивности всех возможных отражений. Из-за конечной ширины рентгеновской линии, неполной монохроматизации излучения, мозаичности образца и теплового движения наблюдаемые линии рентгеновского дифракционного спектра

уширены по сравнению с идеальным случаем дифракции на совершенном статическом кристалле. Поэтому полную интенсивность каждого отражения измеряют счетчиком рентгеновских фотонов путем шагового сканирования в пределах $1\text{--}2^\circ$ вдоль одномерного профиля линии, растянутой в пик. На этой стадии устраняются возможные многократные отражения. Для повышения статистической точности интенсивность каждого отражения сканируется неоднократно, причем измеряют все возможные симметрично эквивалентные отражения. В итоге число измерений достигает десятков тысяч, а эксперимент порой длится несколько недель. Вычитая фон, обусловленный некогерентными эффектами и статическими смещениями атомов, выделяют “чистую” интенсивность рассеяния. Именно эта величина и пересчитывается в структурные амплитуды.

Другой тип дифрактометра использует координатные детекторы разных типов (рис. 21, б), дающие двумерную дифракционную картину. Это существенно уменьшает время эксперимента, позволяя

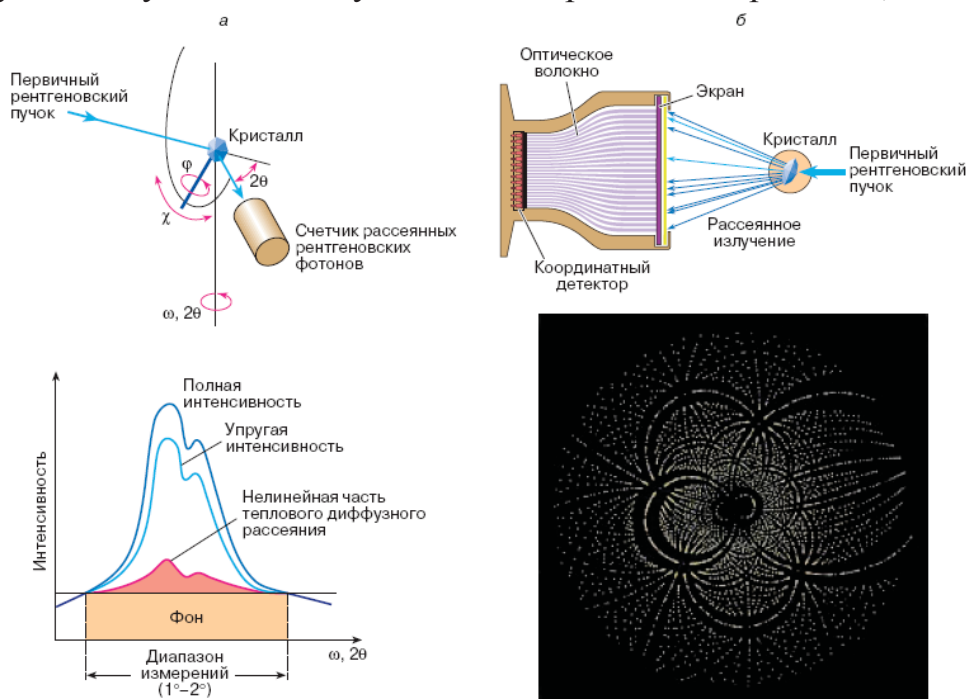


Рис. 21. Принципы устройства современных рентгеновских дифрактометров [13]:

а – схема измерения отражений с помощью четырехкружного дифрактометра и профиль измеряемой интенсивности отражения в обратном пространстве (j – угол вращения кристалла вокруг оси гониометрической головки, ϕ – угол наклона оси j , ω – угол вращения плоскости, в которой изменяется угол ϕ , 2θ – угол вращения счетчика рентгеновских квантов относительно вертикальной оси – такая конструкция обеспечивает сканирование всего обратного пространства); б – схема измерений с помощью дифрактометра с координатным детектором и получаемая дифракционная картина

исследовать нестойкие к излучению кристаллы, а также процессы в них. Применяя импульсные источники излучения, можно в принципе изучать изменение структуры в ходе фазового перехода или химической реакции [14].

Используемая и рекомендуемая литература

1. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгено-структурный анализ, т. I. – М.: МГУ, 1964. – 489 с.
2. Бюргер М. Структура кристаллов и векторное пространство. – М.: изд-во ИЛ, 1961. – 384 с.
3. Гласкер Дж. Трублад К. Анализ кристаллической структуры, М., Мир, 1974. – С. 235.
4. Липсон Г., Кокрен В. Определение структуры кристаллов. – М.: Изд-во ИЛ, 1956. – 415 с.
5. Михеев В.Н. Рентгенометрический определитель минералов. – М.: Гос. научн.-техн. изд-во, 1957. – 34 с.
6. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. – М.: Metallurgia, 1975. – 56 с.
7. Полуколичественное рентгенографическое определение минералов глин (слоистых силикатов). – М.: Ротапринт ВИМС, 1984. – 24 с.
8. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгено-структурного анализа, т. II, – М.: Изд-во МГУ, 1960. – 632 с..
9. Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. – М.: Геоинформмарк, 2000.
10. Пущаровский Д.Ю., Фетисов Г.В. Построение дифрактограмм поликристаллов по структурным данным. М., МГУ, 1991, с.56.
11. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / под ред. В.А.Франк-Каменецкого. – Л.: Недра, 1973. – 395 с.
12. Сидоренко Г.А. Горобец Б.С., Дубинчук В.Т. Современные методы минералогического анализа урановых руд. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 184 с.
13. Сидоренко Г.А. Рентгенографический определитель минералов урана: справочник. – М.: Энергоиздат, 1981. – 192 с.
14. Физические методы контроля качества материалов: учебное пособие / под. ред. А.А. Батаева. – Новосибирск: изд. НГТУ, 2000. – 102 с.
15. Цирельсон В.Г. Прецезионный рентгеноструктурный анализ кристаллов. // Соровский образовательный журнал, Том 6, № 6. – 2000. – С. 98–104.

16. Штольц А.К., Медведев А.И., Курбатов А.В. Рентгеновский фазовый анализ: электронное текстовое издание. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2005. – 23 с.

Глава 8. Радиографические методы

8.1. Классификация радиографических методов

Методы элементного анализа, позволяющие определять пространственное распределение элементов, называют радиографическими [13].

Термин «*радиография*» дословно означает «*запись излучения*» (*radio* (лат.) – излучаю, *grafo* (греч.) – пишу). Вначале этот термин применялся при описании действия радиоактивных или рентгеновских излучателей на чувствительный слой фотографической пластинки или эмульсии.

В создании, развитии и совершенствовании существующих в настоящее время радиографических методов основополагающую роль сыграли открытия и достижения в области ядерной физики. Впервые излучение солей урана было зафиксировано в эмульсии из хлористого и йодистого серебра в 1867 г. Н. де Сент-Виктором. В 1896 г. А. Беккерель обнаружил, что соли урана испускают невидимые лучи, которые вызывают почернение фотопластинки и тогда, когда между пластинкой с эмульсией и солью урана помещают экраны из слоев бумаги различной толщины. Это свидетельствовало о том, что соли урана являются источником новых, неизвестных ранее лучей. В 1899 г. Э. Резерфорд открыл, что уран излучает лучи, состоящие из положительно заряженных α -частиц, отрицательно заряженных β -частиц и не отклоняющихся в магнитном и электрическом полях электромагнитных γ -лучей. В 1898 г. работами М. Склодовской-Кюри и П. Кюри была обнаружена естественная радиоактивность, присущая не только урану, но и торию, радю и полонию. Позже были обнаружены другие естественно радиоактивные элементы. В 1919 г. Э. Резерфорд исследовал возможность расщепления атомных ядер различных элементов в результате бомбардировки их ядерными частицами. Итогом этих исследований явилось открытие способности некоторых элементов под действием внешнего излучения превращаться в другие. В 1934 г. И. и Ф. Жолио-Кюри открыли искусственную радиоактивность. К этому же времени относятся работы Э. Ферми, в которых радиоактивность многих элементов вызывалась облучением ядер этих элементов нейтронами. В 1939 г. О. Ган, Ф. Штрассман, О.Р. Фриш и Л. Мейтнер

зафиксировали вынужденное деление ядер урана под действием нейтронов. В 1939 г. К.А. Петржак и Г.Н. Флеров под руководством И. В. Курчатова открыли самопроизвольное (спонтанное) деление ядер урана.

Открытие естественной и искусственной радиоактивности, спонтанного и вынужденного деления различных ядер, послужило основой для развития новых научных и технических направлений, одним из которых явилось создание комплекса высокочувствительных методов изучения вещественного состава различных объектов. Составной частью комплекса являются радиографические методы.

В 1919 г. Л. В. Мысовский разработал метод выявления следов заряженных частиц в толстослойных фотопластинках. Дальнейшее развитие этих работ позволило создать количественные радиографические методики, основанные на регистрации следов, создаваемых заряженными частицами в различных фотоэмульсионных слоях. Значительный вклад в разработку и развитие радиографических методов внесли работы И. Кюри.

Следы осколков спонтанного деления урана впервые были обнаружены в слюдах в 1959 г. Е. Силком и Р. Барнесом с помощью электронно-микроскопической техники. Через несколько лет, в 1962 г., следы осколков спонтанного и вынужденного деления урана были выявлены в различных объектах П. Прайсом, Р. Уолкером и Р. Флайшером с помощью химического травления, позволяющего наблюдать эти следы при использовании оптических микроскопов. Дальнейшие работы по выявлению следов заряженных частиц и многозарядных ионов в твердых телах показали что отдельные виды вторичного излучения, возникающего при бомбардировке атомов различных элементов γ -квантами, нейтронами, и заряженными частицами, оставляют в окружающей эти атомы среде следы, которые можно сделать видимыми для визуального наблюдения.

Радиографические методы, как правило, дают возможность определять распределение микронеоднородностей, состоящих из примесных атомов, по поверхности или объему образца. При этом для многих задач, которые традиционно изучаются с помощью этих методов, оказывается совершенно несущественным, какое положение примесный атом занимает в ячейке кристалла. Однако в последние годы в различных областях науки и техники появляется все большая потребность в определении характера локализации примесного атома по отношению к кристаллической решетке основной матрицы. Известно,

что локализация примесных атомов оказывает влияние на электрические, оптические, магнитные и другие свойства вещества [13].

Чувствительность и точность определений, а также характер получаемой информации для всех радиографических методик в каждом конкретном случае в значительной степени зависят от детектора, регистрирующего излучение. Селективность выявления отдельных элементов в значительной степени зависит от наличия в матрице исследуемого объекта элементов, мешающих проведению данного анализа. С помощью различных радиографических методик можно регистрировать практически любое излучение ядер и атомов. Однако селективность выявления отдельных элементов не всегда является однозначно решаемой задачей.

Радиографические методы выявления пространственного распределения элементов при одновременном определении их локальных и общих концентраций позволяют решать в комплексе с другими методами конкретные геологические, геохимические, минералогические, геоэкологические задачи. В частности, радиографические методы позволяют изучать [13]:

- поведение различных элементов в гидротермальных, инфльтрационных, магматических, метаморфических и осадочных процессах (результаты исследований могут быть использованы для определения критериев поиска рудопроявлений, изучения генезиса месторождений и создания теории рудообразования);
- процессы переотложения элементов, которые могут фиксироваться как в виде самостоятельных минералов, выделяющихся по зонам роста или трещинам минералов, так и в виде равномерно распределенной примеси по всему объему вмещающего минерала;
- явление сорбции минералами различных элементов, что важно для решения генетических и технологических задач;
- закономерности процессов перераспределения элементов и их миграции за время существования минералов, горных пород и руд;
- потенциальные источники оруденения в экзогенно-эпигенетических месторождениях;
- особенности распределения и нахождения элементов в бедных рудах с целью увеличения эффективности технологических процессов;
- ореолы окolorудных изменений;
- пространственное и временное смещение равновесия в минералах между материнским и дочерним элементами в рядах радиоактивных распадов,

- соотношения измененных и неизмененных пород с одновременным выявлением в них наложенных процессов;
- перераспределение элементов в метасоматических процессах при образовании одних минералов по другим;
- закономерности, связанные с тепловой историей горных пород, с выявлением времени термометаморфизма.
- пространственное распределение в биологических объектах (древесине, костях, биолитах, крови, волосах и т.д.).

В настоящее время радиографические методы охватывают большое число методик, которые можно объединить по характерным признакам, например по типам процессов, заложенных в их основу, либо по типам регистрируемого излучения. Рассмотрим основные радиографические направления [13].

1. Радиография, основанная на регистрации многозарядных ионов и заряженных частиц (электроны, протоны и α -частицы).

а. Радиография, основанная на регистрации осколков спонтанного (α -авторадиография) и вынужденного (f -радиография) деления тяжелых элементов. f -радиография и α -авторадиография позволяют с высокой чувствительностью и точностью разделять и выявлять пространственное распределение урана и тория при одновременном определении их локальных и общих концентраций. Максимальная чувствительность определений составляет $n \cdot 10^{-10} \%$ для урана и $n \cdot 10^{-6} \%$ для тория.

Детектором осколков спонтанного деления в α -авторадиографических методах служит исследуемый объект, в f -радиографических методах для регистрации осколков вынужденного деления либо исследуемый объект, либо специально подобранный внешний детектор, прилегающий вплотную к поверхности изучаемого объекта во время облучения. В качестве внешнего детектора, как правило, применяют пленки типа лавсан, макрофол и другие, стекло, слюду.

Сопоставление экспериментальных данных f -радиографии и α -авторадиографии, полученных на одном и том же объекте, позволяет в некоторых случаях определять возраст исследуемых объектов.

б. Радиография, основанная на регистрации α -частиц, образовавшихся в результате ядерных реакции. Методы, входящие в данный раздел, позволяют выявлять пространственное распределение бора, лития, бериллия и других легких элементов. Чувствительность существующих методов на бор, литий и бериллий составляет соответственно $n \cdot 10^{-7}$, $n \cdot 10^{-5}$ и $n \cdot 10^{-3} \%$. Для элементов с $Z > 77$ в отсутствие мешающих элементов чувствительность методов равна $\sim 10^{-3} \%$.

Детекторами α -частиц, как правило, служат нитратные или ацетатные пленки, которые прикладывают к исследуемым объектам либо в процессе облучения, либо после окончания облучения в зависимости от используемой методики.

в. Радиография, основанная на регистрации природного α -излучения (α -авторадиография). Этот метод позволяет выявлять пространственное распределение α -излучателей. С помощью α -авторадиографии можно проводить косвенный и прямой анализ определения содержания и выявление пространственного распределения урана, тория и некоторых продуктов их распада. В качестве детекторов α -частиц применяются фотоэмульсии разных типов и твердые диэлектрические детекторы из ацетатной или нитратной пленки. Чувствительность метода зависит от типа применяемого внешнего детектора. Чувствительность косвенных методов раздельного определения урана и тория при использовании свежеприготовленных фотоэмульсий составляет $n \cdot 10^{-5} \%$, чувствительность методов определения отношений концентраций тория и урана – $n \cdot 10^{-3} \%$. Применение в качестве регистратора α -частиц внешнего твердого диэлектрического детектора значительно повышает чувствительность метода.

С помощью α -авторадиографии определяются также концентрация и пространственное распределение радия и продуктов его распада в минералах и горных породах. Чувствительность метода при применении твердых диэлектрических детекторов составляет $n \cdot 10^{-11} \%$ для радия.

Сопоставление f -радиографии и α -авторадиографии позволяет выявлять смещение равновесия между ураном и радием.

Если исследуемый минерал имеет возраст, недостаточный для установления векового равновесия между ураном и продуктами его распада (в отсутствие процессов, приводящих к перераспределению элементов или отжигу радиационных дефектов), по количественному сопоставлению результатов f -радиографии и α -авторадиографии оценивается возраст данного минерала.

г. Радиография, основанная на регистрации протонов и электронов. В основу методик этой группы положена регистрация различными детекторами протонов, являющихся продуктами ядерных реакций, или электронов, образующихся в результате распада искусственно созданных или -естественных радиоактивных ядер. В качестве детекторов применяют фотоэмульсии различных типов и твердые диэлектрические детекторы.

2. Рентгенорадиография и γ -радиография.

а. *Рентгенорадиография.* Метод просвечивающей рентгенорадиографии основан на проникающей способности рентгеновских лучей и последующей регистрации ослабленного неоднородностью просвечиваемого объекта рентгеновского пучка специальными фотоэмульсиями. Рентгенорадиографический метод применяется, как правило, для выявления макронеоднородностей изучаемой среды.

б. *γ -радиография.* Метод основан на регистрации естественного длинноволнового и коротковолнового γ -излучения специальными фотопленками или эмульсиями. γ -радиография применяется для экспрессного визуального выявления радиоактивных включений в матрице исследуемого объекта.

в. *Локальный рентгеноспектральный метод.* Метод основан на возбуждении в исследуемом объекте в результате рентгеновского или электронного облучения характеристического рентгеновского излучения атомов. Возникающее излучение разлагают по энергиям и регистрируют полученный спектр излучения с помощью специальных детекторов. Метод позволяет проводить качественный и количественный анализ почти всех (за исключением самых легких) элементов с чувствительностью, зависящей от состава матрицы исследуемого объекта и составляющей в среднем $n \cdot 10^{-1}$ – $n \cdot 10^{-2}$ % для каждого элемента. Одним из существенных достоинств данного метода является возможность определения на одном и том же объекте концентрации и пространственного распределения большого числа элементов.

3. *Активационная радиография.* Метод основан на последовательной, в некоторых случаях многократной, регистрации специальными детекторами излучения, возникающего вследствие активации ядер исследуемых объектов. Метод позволяет выявлять качественную картину местоположения отдельных элементов и групп элементов. Пространственное распределение элементов выявляется путем сравнения радиограмм, полученных через различные отрезки времени после окончания облучения изучаемого объекта. Вследствие неодинаковых периодов полураспада активированных ядер изотопов различных элементов в облученном объекте по истечении различного времени, прошедшего после облучения, на радиограммах выявляются разные элементы. Методом вычитания на сравниваемых радиограммах находят местоположение отдельных элементов или групп элементов. Метод позволяет пространственно разделять и селективно выявлять алюминий, марганец, натрий, кобальт, железо и другие элементы. В

качестве детекторов используют твердые диэлектрические детекторы и фотоэмульсионные слои.

4. Нейтронная радиография.

а. Просвечивающая нейтронная радиография. Метод заключается в пропускании пучка нейтронов через исследуемый объект и регистрации изображений на детекторе. Изображение на детекторе часто получают с помощью активируемых нейтронами экранов из гадолиния или индия, либо с помощью различного типа конверсионных экранов, которые предварительно приводятся в контакт с исследуемым объектом. Метод применяется для получения различного рода макрорадиограмм, отражающих разницу рассеяния первичного пучка нейтронов на включениях, состоящих из легких элементов, и матрицы, состоящей из более тяжелых элементов. Методы просвечивающей нейтронной радиографии применяются в дефектоскопии, для выявления макровключений, состоящих из таких элементов, как бериллий, литий, бор и др., для определения гидридов в сплавах и т. д.

б. Нейтронно-спектральная радиография. Метод заключается в регистрации специальными детекторами нейтронов, возникающих на ядрах исследуемых элементов в результате ядерных реакций (p, n), ($^3\text{He}, n$), ($^3\text{He}, p$) и др. Использование сканирующего по образцу пучка первичного излучения и конверсионных экранов для регистрации нейтронов с учетом их энергии позволяет определять некоторые физические характеристики облучаемых объектов.

8.2. Макрорадиография

Макрорадиография является одним из широко распространенных методов изучения характера распределения и формы выделения радиоактивных минералов в исследуемых образцах горных пород и руд. Он основан на способности радиоактивных веществ оказывать влияние на эмульсионный слой фотографической пластинки, фотопленки или рентгеновской пленки.

Это выражается в почернении после проявления тех участков негатива, которые контактировали с радиоактивным минералом (рис. 22). Для макрорадиографических исследований используются фотографические пластинки и некоторые сорта фотобумаги, выпускаемые промышленностью для обычной фотографии. Основным критерием, определяющим пригодность фотоматериалов для целей радиографии, являются высокая разрешающая способность эмульсий, их мелкозернистость и малая вуалирующая способность. Наиболее

удачным материалом для получения радиографических снимков могут быть рентген-безэкранная пленка, рентген-пленки «Agfa», «Codak» и др.

Методика макрорадиографических исследований достаточно проста и заключается в следующем. В полной темноте лист рентгеновской пленки кладется на совершенно гладкую поверхность. На нее накладываются шлифы и пришлифовки так, чтобы их полированные стороны плотно прилегали к пленке. После того как все предназначенные для работы объекты уложены на лист рентгеновской

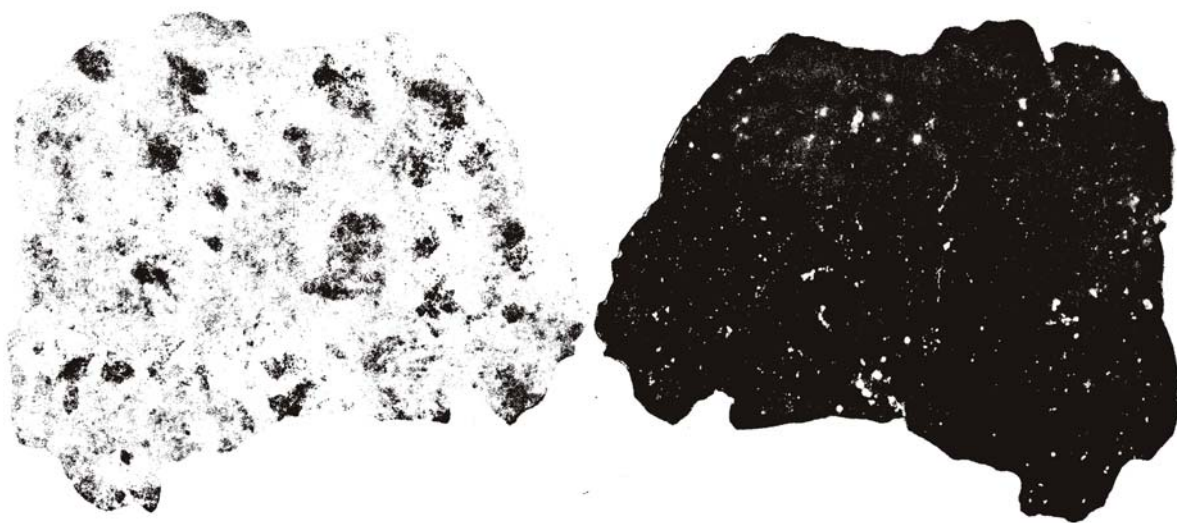


Рис. 22. Первая из известных макрорадиографий урановой руды в Сибири

пленки, необходимо отметить на пленке номера шлифов и обвести их контур для последующего сопоставления радиографии и шлифов, с которых они получены. Лучше всего это сделать методом «засвечивания»: на небольшое время на расстоянии 0,5 м от стола, на котором лежит материал, включается слабый источник света. При этом вся поверхность пленки, не прикрытая плотно прилегающими полированными поверхностями шлифов, засвечивается, в результате чего контуры шлифов могут быть точно совмещены с радиографией.

После «засвечивания» пленку с наложенными шлифами убирают в светонепроницаемый ящик для экспозиции. Время экспозиции зависит от радиоактивности минералов. Оно колеблется от нескольких часов до нескольких суток. По истечении этого срока шлифы аккуратно снимают с пленки, которую затем (в полной темноте) проявляют и фиксируют обычным порядком [15].

Состав проявителя (растворять при 70° С последовательно): метол 1 г, сульфит безводный 20 г, гидрохинон 4 г, поташ 19 г, бромистый калий 1 г, вода до 1 л. Проявлять 5–8 мин при 18–20 °С. Промывать. Фиксаж: гипосульфит 250 г на 1 л воды (10 мин). Тщательно промыть.

При макрорадиографии образцов с резко контрастным содержанием урана в разных их частях, возникают существенные трудности. Так, при значительных скоплениях урановых черней или смолки достаточна экспозиция в два-три часа, а для выявления радиоактивности общего фона требуется экспозиция в несколько суток. Подобрать в этих случаях какую-то среднюю экспозицию практически невозможно. Приходится экспонировать отдельно различные части контрастных образцов.

При низком содержании урана (0,0 п %) радиографии можно получить с помощью усиливающих рентгеновских экранов, которые прокладываются между образцом и рентгеновской пленкой. Эти экраны представляют собой пленку из светосостава вольфрамата кальция (CaWO_4), издающего при воздействии α -лучей сине-фиолетовое свечение, которое дополнительно действует на светочувствительный слой рентгеновской пленки. Применение усиливающего экрана позволяет в четыре-пять раз сократить время экспозиции или с прежней экспозицией получать радиографии образцов с более низким содержанием урана [2].

Если исследуемый материал рыхлый, его в темноте насыпают на эмульсионный слой фотопластинки или пленки; поверхность порошка выравнивают ножом или линейкой и оставляют так на определенное время. Затем пластинку освобождают от порошка и проявляют обычным способом.

Макрорадиографический метод не дает окончательного решения о наличии урановой минерализации, так как наряду с урановыми минералами подобный эффект дают также радий- и торийсодержащие соединения [2].

8.3. Микрорадиография

Микрорадиографии аншлифов и непокрытых шлифов выполняются на специальных толстослойных пластинках (или пленках) с мелкозернистой эмульсией светочувствительного слоя. Они позволяют воспроизводить мельчайшие детали размещения рудного вещества. Толстослойные фотоматериалы бывают разных видов, чувствительные как к α -, так и к β -излучениям (рис. 23). Эмульсии без твердой основы в форме полос мягкого или твердого геля удобны для получения

микрорадиографий рыхлых песков, алевроитов, илов, шлихов и других зернистых препаратов.

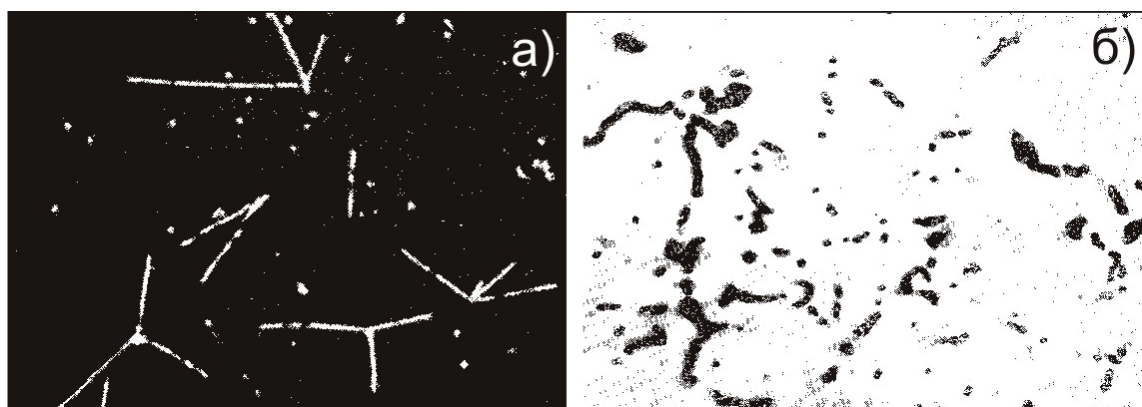


Рис. 23. а) – α -радиография, б) – β -радиография

Метод микрорадиографий с помощью толстослойных пластинок с высокой чувствительностью к α -частицам позволяет: выявить количественную сторону радиоактивности путем подсчета α -треков на единицу площади в единицу времени излучения; установить источник и природу радиоактивного излучения на основе разницы между максимальными длинами пробега α -частиц для элементов ряда урана – актиния и тория.

Для получения микрорадиографий используются обычные (толщиной 0,03 мм) непокрытые шлифы. Они размещаются на чувствительной к α -лучам толстослойной пластинке размером, 9x12. Удобны в работе специальные кассеты [4], в которых обеспечивается плотное, равномерное прилегание шлифа к фотоэмульсионному слою и исключается возможность скольжения шлифа по эмульсии во время экспонирования (рис. 24). С помощью открывающейся шторки этой кассеты можно высветить номер шлифа для последующей идентификации с радиографией.

Для приготовления микрорадиографии используют специальные толстослойные пластинки типа А-2 с толщиной эмульсионного слоя в 50–60 мкм. Эмульсия этих пластинок чувствительна только для α -излучения (а также осколков деления). Работать с такими пластинками можно при фонаре, снабженном специальным матовым желто-зеленым светофильтром. Пластины нарезают алмазом (с неэмульсионной стороны) до формата шлифов. После этого на них накладывают прозрачные шлифы (со снятым покровным стеклом) или полированные шлифы так, чтобы эмульсионная поверхность плотно прилегала к поверхности шлифа. Если поверхность шлифа была загрязнена, ее нужно предварительно промыть бензином.

Далее необходимо сделать на пластинке пометки, по которым можно было бы при работе с микрорадиографией точно совмещать ее со шлифом; это достигается тщательным обведением контура шлифа острым предметом (иглой) или методом засвечивания, описанным выше для макрорадиографий. Предварительно (в светлом помещении) на края стеклянных пластинок шлифов черной тушью наносят значки, по которым после отпечатывания их на радиографии последняя будет точно совмещаться со шлифом.

Время экспозиции определяется содержанием радиоактивных элементов в минералах, а также назначением радиографии в зависимости от того, делается ли она для качественного или количественного исследований.

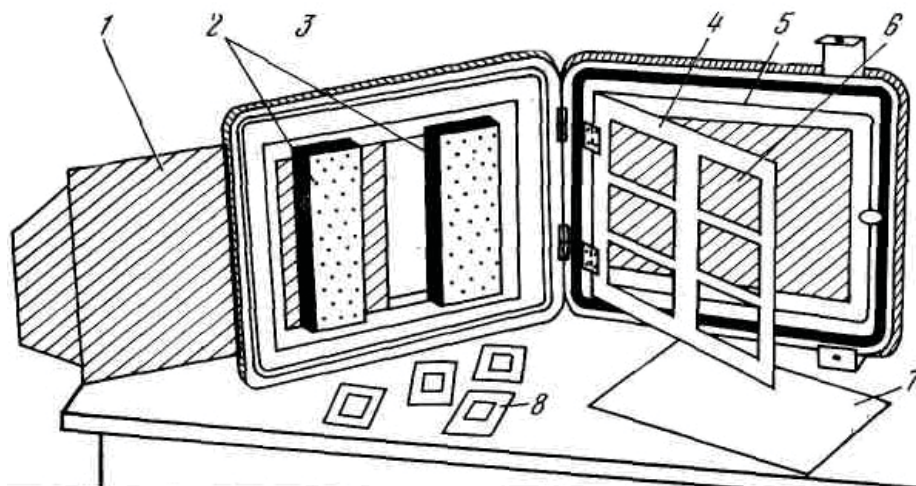


Рис. 24. Кассета для экспонирования микрорадиографий шлифов [4]:

1 – шторка, позволяющая высвечивать номера шлифов на фотопластинке; 2 – полоски пористой резины, равномерно прижимающие экспонирующую часть шлифа; 3 – крышка кассеты; 4 – рамка; 5 – основание кассеты с углублением для фотопластинки; 6 – окна для шлифов; 7 – фотопластинка; 8 – шлифы

Для количественного изучения удобнее давать экспозицию такую, чтобы количество следов α -частиц (на площадь в 0,02 мм пластинки) было не более нескольких десятков, иначе подсчет их становится затруднительным. В зависимости от процентного содержания радиоактивного элемента в минерале экспозиция будет составлять: 45–70 % – 20 мин; 15–20 % – 1 ч; 5–10 % – 2 ч; 0,5–1 % – 5 ч. При дальнейшем уменьшении содержания урана, а также величины зерен радиоактивного минерала экспозицию нужно значительно увеличивать (до нескольких суток).

Для качественного изучения, когда значительные сгущения следов α -частиц создают большую четкость картины, выдержка увеличивается

в 5–10 раз и более (по сравнению с предназначенными для количественного анализа) и составляет несколько суток. Так, для тысячных долей процента радиоактивного элемента в породе (в целом) экспозиция должна быть 10–20 сут (чтобы не слипались пластинки, воздух должен быть сухим, а температура 10–12 °С). По истечении срока экспозиции фотопластинки осторожно отделяют от шлифа и подвергают проявлению, фиксированию и т. д.

Проявление производят в растворе, приготовленном путем последовательного растворения (на 100 см³ воды) амидола – 0,6 г, сульфита натрия (кристаллического) – 2,5 г, бромистого калия – 0,2 г. Продолжительность проявления 25 мин при температуре 22±1 °С. Промывка осуществляется в проточной воде в течение 3–5 мин.

В стоп-ванне в 1 % растворе уксусной кислоты при температуре 5–7 °С пластинки выдерживают в течение 10–15 мин. В дистиллированной воде снимают ватой со стороны эмульсии иногда появляющийся черный налет.

Фиксирование проводят в растворе гипосульфита (40 г на 100 см³ воды) при температуре 5–7 °С в течение 90 мин. Промывают в проточной воде. Сушат пластинки при комнатной температуре. Все растворы приготавливают на дистиллированной воде и перед употреблением фильтруют.

Существует разновидность микрорадиографического метода с применением жидких ядерных фотоэмульсий (обычно типа А-2), наносимых непосредственно на прозрачный непокрытый шлиф. После выдержки шлиф вместе с эмульсией проявляется, высушивается, а затем просматривается под микроскопом. Этот метод обеспечивает как максимальный контакт эмульсии со шлифом, так и сохранение точного соответствия местонахождения источника α -частиц и их следов [15].

Эмульсию плавят при 40–50 °С, разводят дистиллированной водой (1 мл воды на 4 мл эмульсии) и фильтруют через влажную марлю. Перед поливом на 1 мл эмульсии добавляют 1 каплю пластификатора, состоящего из равных частей этилового спирта и глицерина. Шлиф тщательно протирают спиртом, опускают в 0,33 % раствор желатины, а затем высушивают в вертикальном положении. Эмульсию либо выливают на большой шлиф из расчета 1 мл эмульсии на 24 см² шлифа, либо наносят каплями – 10 капель на 6 см² – и быстро разравнивают стеклянной палочкой. Температура шлифа должна быть 25–30 °С.

После 20–30 ч сушки при комнатной температуре слой эмульсии имеет толщину приблизительно 50 мкм. Эмульсию проявляют обычным путем. Для того чтобы не коробился эмульсионный слой, его покрывают

2–4 % раствором глицерина. Удаление эмульсионного слоя со шлифа производят теплой водой.

Качественное изучение микрорадиографий лучше проводить при увеличении около 50–100 х. Радиографию накладываемых на свободные края пластинки, приклеивают к стеклянной подложке шлифа, с которого она получена. Склеенные шлиф и радиография помещаются под микроскоп. Метки, нанесенные на шлифе и перепечатанные на радиографию (с помощью засвечивания), помогут совместить их так, чтобы микрорадиография каждого зерна руды точно находилась над участком этого зерна в шлифе. Между шлифом и радиографией должен быть небольшой зазор, иначе радиография будет поцарапана [15].

Опуская или поднимая тубус микроскопа, мы наблюдаем участки шлифа (руды) и полученные с них радиографии. Густота следов-треков α -частиц над определенными минеральными зернами, распределение участков разного сгущения этих следов, формы и размеры участков и т. д. видны под микроскопом. При этом важно, что увеличение размеров участка сгущения следов α -частиц по сравнению с величиной радиоактивного зерна, с которого они получены, составляет всего 30–40 мкм.

При количественном изучении микрорадиографии подсчитывают число следов α -частиц, приходящееся на определенную площадь радиографии. Так как число этих следов будет прямо пропорционально концентрации радиоактивного элемента в данном минерале (и времени экспозиции пластинки, которое известно), то расчет величины концентрации не представляет трудности.

Для пластинок А-2 число следов α -частиц, фиксируемых от 1 % содержания урана на 1 мм^2 площади пластинки при экспозиции в 1 ч (q), является постоянным и равно $q = 46\text{--}48 \text{ } \alpha\text{-частиц} / \text{мм}^2/\text{ч}$, (величину эту можно уточнить при помощи радиографии с эталона). Затем остается подсчитать число следов α -частиц, зафиксированных на микрорадиографии интересующих нас минеральных зерен, на определенную площадь подсчета (в мм^2). Подсчет удобнее производить при увеличениях микроскопа 500х. Площадь для подсчета лучше выбрать в виде квадрата со стороной 0,15 мм, т. е. равной $0,0225 \text{ мм}^2$ (соответствующая сетка нитей вводится в окуляр микроскопа). Просматривают и просчитывают несколько десятков таких полей (вплотную друг к другу, если это позволяют размеры включений радиоактивных минералов). Если размеры радиоактивных включений большие (несколько миллиметров в диаметре), число просчитываемых полей должно увеличиваться (≈ 100). Для подсчета берут следы с минимальной длиной пробега 6–7 мкм, что приблизительно соответствует размерам 5 зерен бромистого серебра.

Количественном изучении микрорадиографии (А) делается по формуле:

$A = \sum N/S \cdot T \cdot q$, где T – экспозиция, ч, и $q = 46\text{--}48$ α -частиц / мм²/ч от 1 % U.

Подобные подсчеты производят для каждого из радиоактивных минералов (или их разновидностей), содержащих разные концентрации радиоактивного элемента и соответственно имеющих разную густоту α -частиц на микрорадиографии.

В основе метода определения природы радиоактивности минералов по их микрорадиографиям лежит различие максимальных энергий, а следовательно, и зафиксированных на пластинках длин пробегов, α -частиц в рядах урана и тория.

Известно, что важнейший α -излучатель в ряду тория ThC' обладает энергией, которой соответствует максимальный пробег этих частиц в воздухе – 8,57 см. В то же время в ряду урана важнейший α -излучатель PaC' обладает энергией с соответствующим максимальным пробегом в 6,91 см. Пробег α -частиц в эмульсии значительно короче, чем в воздухе (1 см пробега в воздухе соответствует всего 6 мкм в эмульсии).

Таким образом, зафиксированные на микрорадиографии максимальные следы пробегов в ряду урана будут иметь длину не более 42 мкм (около 7 см в воздухе), все следы большей протяженности соответствуют уже ряду тория. При смешанной природе обнаруживаются следы разной длины.

Длина следов в микрорадиографиях измеряется с помощью окуляр-микрометра, градуированного в микронах. Измеряют только следы, достаточно длинные, располагающиеся приблизительно параллельно поверхности столика микроскопа (перпендикулярные линии наблюдения).

Одновременно подсчитывается число следов. За наименьшую длину следов, входящих в подсчет, принимают длину 34,8 мкм. Число следов, имеющих длину от 34,8 до 42 мкм, даст нам величину n_2 , а при длине большей 42 мкм – n_1 .

Соотношение урана и тория рассчитывают по формуле:

$$C_U / C_{Th} = 3,3 / n_2/n_1 - 0,8 = K.$$

При $K = 0,1\text{--}0,4$ природа существенно урановая; при $K = 0,4\text{--}1$ – смешанная, а при $K > 1$ – ториевая.

Пороговая чувствительность микрорадиографического метода определения концентрации урана и тория составляет $n \cdot 10^{-5}$ % (при использовании свежеприготовленных эмульсий) [3,8].

8.4. Осколочная радиография (f-радиография)

Метод осколочной радиографии (f-радиография) основан на процессе деления ядер урана и тория под воздействием тепловых нейтронов в ядерном реакторе. Метод f-радиографии позволяет с высокой чувствительностью и точностью выявлять пространственное распределение урана и тория при одновременном определении локальных и общих концентрациях. Метод обладает повышенной чувствительностью (порог чувствительности порядка $n \cdot 10^{-10}$ г/г) и применяется как для качественных, так и для количественных определений радиоактивных элементов в образцах пород и минералов с кларковыми и закларковыми их содержаниями, что в свою очередь находит свое подтверждение в работах различных исследователей [5, 7, 10, 12, 13,]. Этими же авторами разработана и внедрена в практику методика исследований содержаний урана для горных пород и отдельных минералов.

Принципиальная возможность определения содержаний урана в различных материалах основана на том, что осколки спонтанного или вынужденного деления ядер тяжелых элементов оставляют в окружающей среде дефектные области (треки) (рис. 25), которые могут быть обнаружены под микроскопом после химического травления исследуемой поверхности.

Для образования осколков от вынужденного деления ядер урана необходимо исследуемый образец облучить потоком тепловых нейтронов (интегральный поток порядок $10^{12} - 10^{16}$ част./см² в зависимости от содержания урана в образце). Вынужденное деление при этом испытывают только ядра атомов урана-235, относительное число актов деления других элементов весьма незначительно.

В табл. 5 приведены рекомендуемые И.Г. Берзиной источники излучения и интегральные потоки для получения 100 треков/см² при облучении тепловыми нейтронами образцов, содержащих различные концентрации урана [7].

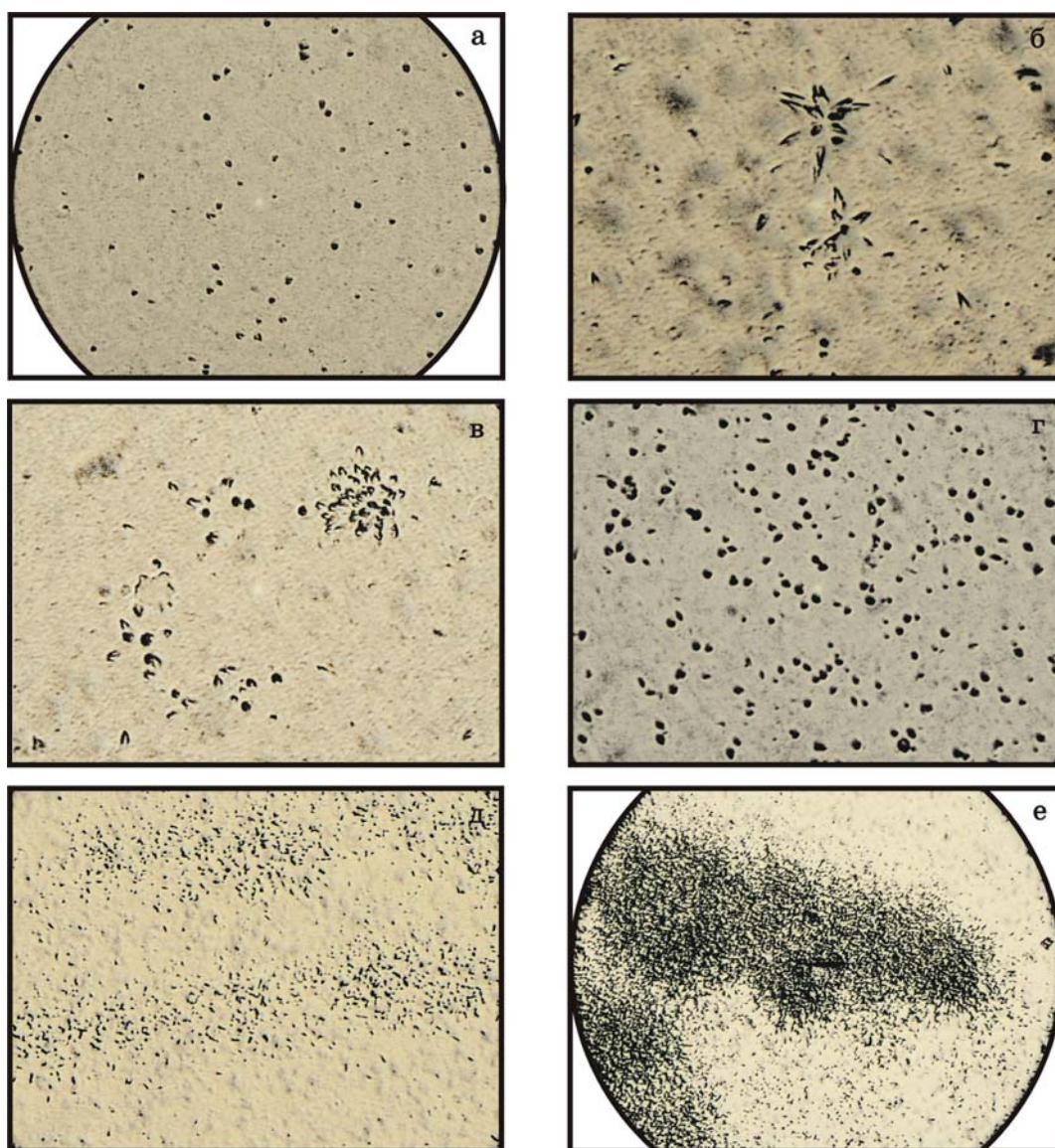


Рис.25. Характер распределения урана в углях по данным *f*-радиографии. Лавсановый детектор:

а – Равномерное распределение. Увеличение 150X; *б* – Включения ураносодержащих акцессориев (“звезды”). Увеличение 300X; *в* – Включения ураносодержащих акцессориев (“звезды”) с зоной обогащения ураном. Увеличение 300X; *г* – Сетчатое распределение урана. Увеличение 250X; *д* – Линейные зоны обогащения ураном. Увеличение 100X; *е* – Скопление треков субизометричной формы. Увеличение 100X

Регистрация следов от осколков вынужденного деления урана осуществляется с помощью соответствующих детекторов. При содержании урана не меньше 10^{-10} г/г в качестве детектора применяется лавсановая пленка толщиной 15–40 мкм, при более низких содержаниях – синтетическая слюда, содержание урана в которой меньше, чем в исследуемом образце или стекло. Плотность следов, полученная на

лавсане, пропорциональна содержанию урана в образце, величине нейтронного потока и некоторым постоянным, характеризующим детектор и образец.

Таблица 5

Рекомендуемые интегральные нейтронные потоки в зависимости от предполагаемого содержания урана в пробах [7]

Предполагаемая концентрация, U, %	Источник излучения	Интегральный нейтронный поток, нейтр./см ²	Масса U на мишенях, %	Концентрация Эталонных растворов, г/г
10	Ампульный источник	10^{10} 10^{11}	10^{-6} 10^{-7}	10^{-4} 10^{-5}
10^{-1}	Генератор нейтронов средней мощности	10^{11}	10^{-7}	10^{-5}
10^{-2}	Реактор средней мощности	10^{12}	10^{-8}	10^{-6}
10^{-3}	Реактор средней мощности	10^{13}	10^{-9}	10^{-7}
10^{-4}	Реактор средней мощности	10^{14}	10^{-10}	10^{-8}
10^{-5}	Реактор средней мощности	10^{15}	10^{-11}	10^{-9}
$10^{-6}-10^{-8}$	Реактор средней мощности	10^{16}	10^{-12}	10^{-10}

Для уточнения величины нейтронных потоков используются мишени (три-четыре) из естественного урана, которые после покрытия их детектором помещаются под облучение нейтронным потоком одновременно с исследуемым образцом.

В качестве уранового эталона можно использовать силикатный клей, в который добавлено известное количество водного раствора нитрата уранила. Проводимые исследования степени равномерности распределения урана в клеевом эталоне показали, что независимо от способов нанесения и сушки распределение урана в материале равномерное. В этом эталоне отсутствуют «звезды» треков [11].

Содержание урана в образце рассчитывается по следующей формуле [7]:

$$C = 2/7 \cdot 10^4 \rho / \sqrt{A \cdot m_i / \rho_i},$$

где ρ и ρ_i – плотность следов осколков деления соответственно на детекторе от образца и массы урана на мишени; m_i – масса урана на мишени, г/см²; A – средняя атомная масса вещества.

Опыт использования f-радиографии [11], показывает, что для точного определения концентраций урана в минералах и породах этим методом необходимо, чтобы исследуемый материал и эталонный образец прошли все стадии обработки в одних условиях:

– образец и эталон необходимо облучать при максимально близком расстоянии между ними в связи с тем, что поток нейтронов либо сильно варьирует в канале реактора, либо поглощается расположенными рядом образцами.

– производить подсчёт треков от эталона и образца необходимо только с одним и тем же увеличением, так как от этого сильно зависит плотность треков на изучаемой площади.

– процесс определения плотности треков от эталона и образца нельзя разделять значительными промежутками времени. Так, при подсчёте в один день относительная систематическая ошибка колеблется около 0 при плотности треков 50–100 шт. на изучаемую площадь, а в разные дни – систематическая ошибка увеличивается до 7,4 %.

Кроме этих факторов, необходимо также учитывать, что лавсан на эталоне и образце должен быть одной партии и протравить его необходимо в одних условиях по времени, температуре и концентрации раствора [13]

Метод осколочной радиографии в отдельных случаях используется также для определения абсолютного возраста горных пород.

Используемая и рекомендуемая литература

1. Авторадиографический методы в научных исследованиях. – М.: Наука, 1990. – 196 с.
2. Галюк В.А. Руководство к лабораторным занятиям по курсу «Минералогия и геохимия радиоактивных элементов». – М.: Высшая школа, 1964. – 138 с.
3. Железнова Е.И., Шумилин А.М., Юфа Б.Я. Радиометрические методы анализа естественных радиоактивных элементов. – М.: Недра, 1968.
4. Методы изучения урановых месторождений в осадочных и метаморфических толщах / под ред. Я.Н. Белевцева и В.Н. Данчева. – М.: Недра, 1985. – 323 с.
5. Миронов А.Г., Малясова З.В. О применении метода нейтронно-осколочной радиографии для количественного изучения распределения урана в минералах горных пород // Геология и геофизика. – 1973. № 12.
6. Определение редких и радиоактивных элементов в минеральном сырье / под ред. Г.В. Остроумова. – М.: Недра, 1983. – 252 с.
7. Определение содержания урана в минералах и горных породах по следам от осколков деления. Инструкция НИСАМ. – М.: МИНГЕО, 1974. – 28 с.

8. Поляков А.И., Коробков В.И. Геохимия, № 10. – 1966. С. 1222–1227.
9. Радиогеохимические исследования: Методические указания / под ред. А.А. Смыслова – Л.: Наука, 1974. – 140 с.
10. Рихванов Л.П. Радиогеохимическая типизация рудно-магматических образований (На примере Алтае-Саянской складчатой области). – Новосибирск: изд. СО РАН филиал ГЕО, 2003. – 550 с.
11. Сарнаев С.И., Рихванов Л.П. Опыт по созданию эталона для определения урана методом f-радиографии // Радиографические методы исследования в радиогеохимии и смежных областях: тез. докл. III Всесоюзн. совещ. – Новосибирск, 1991.
12. Флейшер Р.Л., Прайс П.Б., Уокер Р.М. Треки заряженных частиц в твердых телах: Принципы приложения. В 3-х ч. / пер. с англ.; под общ. ред. Ю.А. Шуколюкова. – М.: Энергоиздат, 1981. – 152 с.
13. Флеров Г.Н., Берзина И.Г. Радиография минералов, горных пород и руд. – М.: Атомиздат, 1979. – 224 с.
14. Шуколюков Ю.А. Деление ядер урана в природе. – М.: Атомиздат, 1970.
15. Юшко С.А. Методы лабораторного исследования руд: учебное пособие для вузов. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1984. – 389 с.
16. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа горных пород. – 3-е изд. перераб. и доп. под ред. А.Л. Якубовича. – М.: Энергоиздат, 1982. – 264 с.

IV. Методы изучения элементного состава

Глава 1. Перловый люминесцентный анализ

Перловый люминесцентный анализ позволяет довольно быстро производить качественное и количественное определение урана во всех его природных соединениях. Он основан на получении твердых растворов шестивалентного урана с фтором, способных люминесцировать, причем уран входит в состав твердого раствора в виде уранила $(\text{UO}_2)^{2+}$, играющего роль катиона.

Люминесцирующие перлы получают путем сплавления испытуемого на уран минерала с NaF. В случае присутствия урана образуется твердый раствор уранил-фторида $(\text{UO}_2)\text{F}_2$ в NaF, люминесцирующий лимонно-желтым светом в ультрафиолетовых лучах ($\lambda \sim 300\text{--}400$ мμ).

Интенсивность люминесценции перла зависит от концентрации в нем урана, причем эта зависимость не прямолинейна, а имеет свой максимум, лежащий в пределах сравнительно малых концентраций. Увеличение концентраций сверх оптимальных значений сильно понижает интенсивность или даже совсем гасит люминесценцию. Опытным путем установлено, что при концентрации урана выше $2,8 \cdot 10^{-3} \%$ происходит образование ураната Na оранжевого цвета, который, растворяясь в NaF, резко уменьшает интенсивность люминесценции перлов. При концентрации выше $5 \cdot 10^{-2} \%$ дополнительно происходит образование нерастворимого окисного соединения урана черного цвета, не влияющего на люминесценцию перла. При высоких содержаниях прямое количественное определение урана невозможно, так как появляется эффект концентрационного гашения в перлах.

Приготовление перлов производится следующим образом: сначала в ушке платиновой проволоки сплавляют чистый NaF и проверяют на отсутствие люминесценции. Затем к нему присаживают испытуемый минерал соприкосновением горячего перла с мельчайшими частицами или порошком минерала, после чего перл снова сплавляют, а затем облучают ультрафиолетовым светом $\lambda \sim 300\text{--}400$ мμ. В случае присутствия урана перл дает лимонно-желтое свечение. Количественное определение урана осуществляется методом сравнения испытуемых перлов с эталонными, при этом в соответствии с эталонами должны быть соблюдены следующие условия: диаметр ушка платиновой проволоки 4 мм, вес NaF 50 мг (взвешивается или отмеряется таблеточной машинкой), вес анализируемого минерала 0,5 мг.

Перлы из собственно урановых минералов, с содержанием урана более 10–20 %, сравнивать с существующей шкалой эталонов

невозможно, так как в перлах, содержащих уран более 1 %, появляется эффект концентрационного гашения. Поэтому для определения урана в собственно урановых минералах необходимо прибегать к искусственному разбавлению урана в перлах.

Определению урана в перле мешает ниобий, который вызывает с NaF люминесценцию, несколько подобную люминесценции от урана, отличающуюся лишь более слабой интенсивностью и спектром (в зеленоватых тонах от ниобия, вместо лимонно-желтых от урана). Производить количественное определение урана в минералах ниобия невозможно.

Гасителями люминесценции перлов являются: Mn, Fe, Cu, Pb и Bi, причем их гасящее действие сказывается в том случае, когда эти элементы находятся в навеске в больших количествах, чем они содержатся в любом из известных урановых минералов. Благодаря этому все минералы урана, сплавленные с NaF, люминесцируют, если они не содержат посторонних примесей минералов марганца, железа, меди, свинца и висмута.

Наиболее сильными гасителями являются марганец и железо. Ураниловые перлы с примесью марганца имеют синюю или голубую окраску, а с примесью железа – серовато-зеленую или буроватую окраску, ослабляющую или совсем гасящую люминесценцию.

При нагревании перлов с примесью марганца и железа в восстановительном пламени они несколько освещаются, и интенсивность люминесценции повышается. Кроме того, от избыточной примеси железа можно избавиться многократным прокаливанием перла, смоченного в HCl. Однако количественное определение урана в перлах с примесями вышеуказанных элементов является невозможным.

Люминесцентный перловый анализ дает возможность:

- 1) определять уран, затрачивая на это относительно мало времени,
- 2) отделять собственно урановые минералы от урансодержащих и
- 3) в ряде случаев различать между собой, по содержанию урана, сходные урановые минералы, (торианит от алданита и др).

Коллектив специалистов под руководством А.Н. Сергеева выполнил исследования, в результате которых был разработан новый таблеточный вариант люминесцентного определения урана, превосходящий перловый по многим характеристикам.

Для определений содержаний урана этим методом используется порошковая проба, измельченная до 75 мкм. Аналитический процесс включает следующие операции: разложение пробы, отделение урана от

примесей-гасителей люминесценции, приготовление люминесцентного образца (таблетки), фотометрирование таблетки.

Определение урана производится в двух вариантах, условно названных ЦАЛ-1 и ЦАЛ-2. В варианте ЦАЛ-1 масса навески пробы 0,2 г, в варианте ЦАЛ-2 – 0,2–1 г. Вариант ЦАЛ-2 отличается от ЦАЛ-1 более жестким разложением (не разлагаются только циркон и тантало-ниобаты), а в случае навески массой 1 г – лучшим пределом обнаружения. Разложение пробы. Вариант ЦАЛ-1. Навеска пробы массой 0,2 г, если она содержит органические вещества, прокаливается в муфельной печи при $t = 450\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и переносится в жаростойкий стакан-емкостью 50 мл, в который добавляют 0,5 мл серной кислоты (1:1) и 1 мл 10 % раствора фтористого аммония; все нагревают и упаривают досуха на электрической плитке слабого нагрева, а затем на плитке сильного нагрева до прекращения выделения белых паров.

Варианты ЦАЛ-2 и ЦАЛ-2М. Пробу после прокаливания (если это необходимо) помещают в жаростойкий стакан емкостью 50 мл, добавляют 16 мл смеси кислот из двух частей серной (1:1), четырех частей 42 % хлорной, семи частей соляной и трех частей азотной концентрированных кислот; все нагревают и упаривают досуха на электрической плитке слабого нагрева, а затем на плитке сильного нагрева до прекращения выделения белых паров. Осадок обрабатывают 2–3 мл концентрированной азотной кислоты и упаривают до влажных солей.

Отделение от примесей-гасителей люминесценции в вариантах ЦАЛ-1 и ЦАЛ-2. К сухому остатку пробы после разложения добавляют 10 мл горячей 10 % соды, а через 1–2 ч – 2–3 капли насыщенного раствора сульфида натрия и оставляют на ночь.

В случае варианта ЦАЛ-2М к пробе добавляют 0,35–1 мл концентрированной азотной кислоты, 5 мл дистиллированной воды и 8–10 г азотнокислого магния. Проба нагревается до растворения азотнокислого магния, а затем охлаждается. Уран экстрагируется двумя порциями этилацетата по 10 мл. Экстракты промываются насыщенным раствором азотнокислого магния, объединяются и упариваются досуха на водяной бане или на закрытой электрической плитке. К осадку добавляются 4 мл 5 % соды.

Для перехода от показаний фотометра к числовому выражению содержания урана предварительно строится градуировочный график. С этой целью используются стандартные таблетки, приготовленные в тех же условиях из растворов с известным содержанием урана.

Для выполнения люминесцентных определений урана в таблеточном варианте используются следующие аппаратура и оборудование: фотометр типа ФАС или другие аналогичные фотометры; муфельная печь с терморегулятором и термопарой; платиновые микрочашечки; микропипетки на 0,1 мл; керамические штативы с гнездами для платиновых микрочашечек; пинцет.

Погрешность воспроизводимости метода. Для массовых долей урана более 0,001 % относительная погрешность воспроизводимости составляет 12 %. Верхний предел определений 0,02 %. Предел обнаружения урана при навеске пробы массой 0,2 г равен $2 \cdot 10^{-5}$ %, а при навеске массой 1 г – $5 \cdot 10^{-6}$ %.

Используемая и рекомендуемая литература

1. Галюк В.А. Руководство к лабораторным занятиям по курсу «Минералогия и геохимия радиоактивных элементов». – М.: Высшая школа, 1964. – 138 с.
2. Гецева Р.В., Савельева К.Т. Руководство по определению урановых минералов. – М.: Госгеолтехиздат, 1956. – 260 с.
3. Методы изучения урановых месторождений в осадочных и метаморфических толщах / под ред. Я.Н. Белевцева, В.И. Данчева. – М.: Недра, 1985. – 323 с.

Глава 2. Спектральные методы

Спектральные методы являются наиболее распространенными видом исследования элементного состава вещества. Они достаточно экспрессны, разнообразны, широко используются для анализа как жидких, так и твердых и газообразных проб.

Под спектральным анализом понимают совокупность приемов, с помощью которых в результате измерения спектров исследуемого образца качественно или количественно определяют содержание в нем интересующих элементов. Обычно наблюдают спектральные линии, лежащие в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. При использовании других областей это всегда отмечают в названии соответствующего метода: рентгеноспектральный анализ, инфракрасная спектроскопия, γ -спектроскопия и т. п.

Рассмотрим спектральные методы, которые наиболее часто применяются для качественного и количественного обнаружения радиоактивных элементов.

2.1. Эмиссионно-спектральный анализ (ЭСА)

Эмиссионный спектральный анализ является наиболее широко применяемым методом определения содержания элементов по характеристическому линейчатому спектру испускания (эмиссии) свободных, нейтральных или ионизованных атомов химического элемента в оптическом диапазоне электромагнитных волн в самых разнообразных природных и искусственных материалах. С его помощью можно анализировать твердые, жидкие и газообразные вещества более 70 элементов в том числе и радиоактивных.

Многоэлементность метода, а также достаточно низкие пределы обнаружения элементов (10^{-3} – 10^{-4} %) в сочетании с относительно низкой себестоимостью анализа и простотой его выполнения являются его неоспоримыми достоинствами.

Принцип спектрального анализа заключается в том, что исследуемое вещество заставляют светиться, например, вводя его в зону электрического разряда, пламя или возбуждая лазером. Спектр возбуждается при столкновениях атомов с быстрыми электронами, существующими в разрядах.

Процесс спектрального анализа можно разделить на следующие этапы.

1. Возбуждение спектра – образование аналитического сигнала, когда информация о составе вещества преобразуется в совокупность спектральных линий.
2. Передача и преобразование сигнала в регистрирующем спектральном устройстве и переход от измерения спектра к определению химического состава пробы – получение результата анализа.
3. Качественное заключение о составе пробы путем идентификации длины волны излучаемого света (рис. 26).

Эмиссионный-спектральный анализ делят по конечно получаемой информации на *качественный и количественный*.

Качественный эмиссионный спектральный анализ основан на измерении по шкале-спектру железа длины волн нескольких линий, отвечающих энергиям квантов, испускаемых возбужденными атомами при спонтанном переходе в устойчивое состояние. Полученные в результате спектральные линии, говорят только о наличии конкретного химического элемента в пробе.

Количественный эмиссионный спектральный анализ основан на зависимости интенсивности (яркости) аналитической линии от количества совершившихся квантовых переходов (числа квантов), что

при определенных условиях позволяет отградуировать эту зависимость по стандартным образцам вещества.

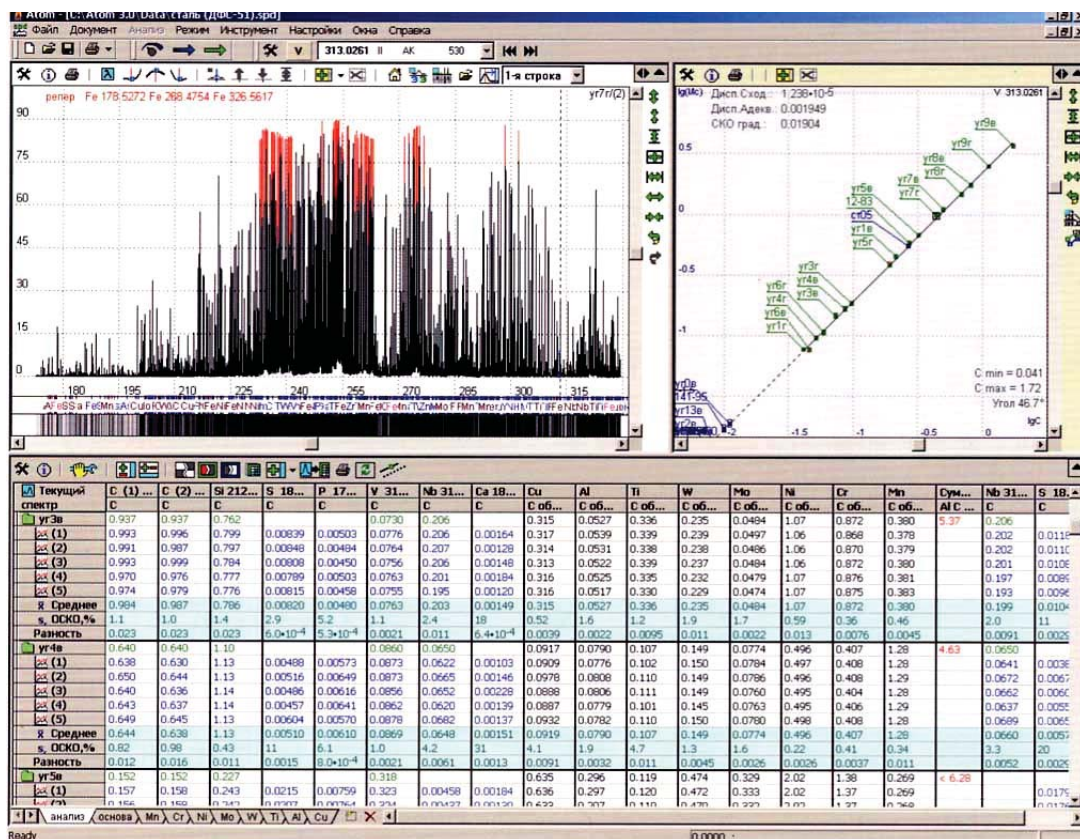


Рис. 26 Спектрограмма полученная эмиссионно-спектральным анализом (программный продукт АТОМ)

В качестве источника энергии для возбуждения в ЭСА применяют: искровой разряд, дугу переменного или постоянного тока с температурой 3500–7500 К, лазер или пламя.

Общим для для всех источников света является наличие в них плазмы, температура которой, а значит, и кинетическая энергия частиц в ней достаточна для перевода атома в возбужденное состояние [2].

Если в качестве источника возбуждения применяют пламя, то этот метод выделяется как самостоятельный – метод пламенной фотометрии.

В дуге постоянного тока возбуждаются спектры почти всех элементов. По чувствительности анализа дуга превосходит и пламя, и искру, т. к. большая мощность дуги приводит к испарению больших количеств исследуемого вещества, что приводит к получению больших концентраций возбужденных атомов. Температура дуги зависит от свойств исследуемого вещества и равна 3000–8000 °С. Чем выше потенциал ионизации атомов исследуемого вещества, тем выше

температура дуги и наоборот. Объясняется это тем, что в дуге возбуждение атомов происходит вследствие столкновений их с электронами и для поддержания данной силы тока необходима определенная концентрация электронов. Но атомы с небольшим потенциалом ионизации обеспечивают получение нужной концентрации электронов при сравнительно невысоких температурах. Предел обнаружения элементов в дуге постоянного тока доходит до 10^{-3} – 10^{-4} %.

Часто применяют для возбуждения также дугу переменного тока (30–10 А), которая дает несколько более высокую температуру, чем дуга постоянного тока.

Также в ЭСА в качестве источника энергии используется искровой разряд с помощью, так называемой конденсированной искры. В разрядный контур включают емкость, самоиндукцию и сопротивление. Высоковольтные искры получают при напряжении 10000–15000 В. При этом достигается температура порядка десятка тысяч градусов, вследствие чего возбуждаются и ионизируются даже трудновозбуждаемые элементы.

Возбуждение спектра с помощью лазера используется в локальном эмиссионном-спектральном анализе. Для этого вида анализа применяют установки, содержащие ОКГ – твердотельные оптические квантовые генераторы – лазеры, рабочим или активным элементом которого является рубин, активизированный ионами хрома или стекла с добавкой неодима [5] (рис. 27).



Рис. 27. Твердотельный оптический квантовый генераторы (Солар ТИИ)

Излучение ОКГ характеризуется большой интенсивностью (мощностью) тока электромагнитной энергии, высокой монохроматичностью, значительной степенью временной и пространственной когерентности, это и есть лазерное излучение. Оно отличается от других источников электромагнитной энергии очень

узкой направленностью своего распространения. Лазеры – источники монохроматического излучения с определенной длиной волны (694 нм) и высокой концентрацией энергии.

В настоящее время промышленные установки, а также анализаторы эмиссионных спектров для проведения эмиссионно-спектрального анализа производят различные отечественные и зарубежные фирмы (ЛОМО, ВМК-Оптоэлектроника, Солар, Karl Zeiss, SpectroLab, Baird и др.).

Спектральный прибор, входящий в состав установки для спектрального анализа, служит для разложения в спектр (диспергирования) излучения источника света. Поскольку в атомном спектральном анализе носителем информации о наличии и содержании определяемых элементов в пробе являются их спектральные линии, то спектральный прибор должен обладать достаточным диспергирующим действием – дисперсией, для того чтобы наблюдение и регистрацию спектральных линий разных элементов можно было производить по отдельности.

Основными элементами спектрального прибора (рис. 28) являются входная щель – 1, коллиматорный объектив – 2, диспергирующий элемент – 3, камерный объектив – 4. В фокальной плоскости – 5 камерного объектива, которая в некоторых приборах представляет собой поверхность с некоторым радиусом кривизны, устанавливается либо выходная щель с детектором излучения за ней, либо непосредственно детектор излучения, например фотопластинка. Входная щель прибора, на которую снаружи падает световой поток от источника излучения, служит для создания гомоцентрического пучка света, заполняющего коллиматорный объектив. Необходимость такой

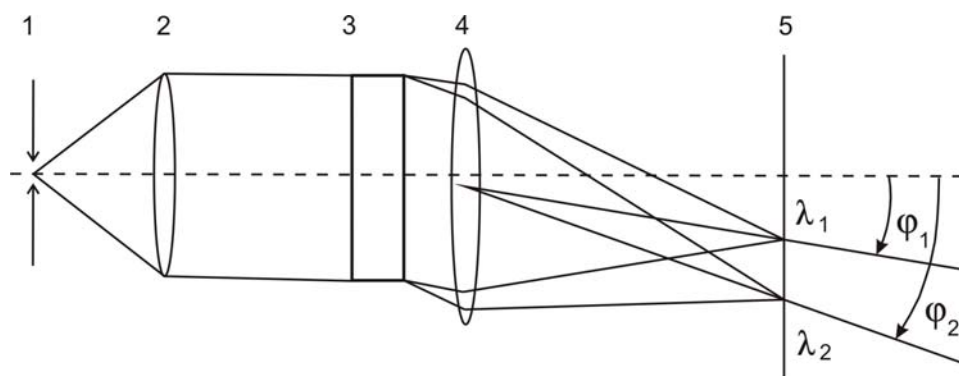


Рис. 28. Схема спектрального прибора [2]:

1 – входная щель; 2 – коллиматорный объектив; 3 – диспергирующий элемент; 4 – камерный объектив; 5 – фокальная плоскость камерного объектива

связки элементов щель – коллиматор обусловлена тем, что диспергирующий элемент (будь то спектральная призма или дифракционная решетка) отклоняет параллельный пучок света в зависимости от длины волны присутствующего в нем излучения на разные углы φ . Таким образом, формирование коллиматором строго параллельного пучка света, падающего затем на диспергирующий элемент, является принципиально важным [2].

При прохождении параллельного пучка света через диспергирующий элемент он расщепляется по углу отклонения φ на множество параллельных пучков, отличающихся длиной волны образующего их излучения. Это множество может быть как дискретным (в случае, если излучение состоит только из спектральных линий), так и непрерывным (в случае непрерывного или сплошного спектра). На практике, как правило, имеет место совокупность дискретного и непрерывного подмножеств.

Камерный объектив фокусирует проходящие через него параллельные пучки света в своей фокальной плоскости. В результате разделенные диспергирующим элементом по направлениям распространения параллельные пучки света с разными длинами волн преобразуются в пространственно разделенные в фокальной плоскости камерного объектива изображения входной щели спектрального прибора. Для дискретного подмножества параллельных пучков света это будут спектральные линии, а для непрерывного подмножества – сплошной спектр. Спектральные линии, которые формируются в фокальной плоскости камерного объектива, являются изображениями входной щели спектрального прибора [2].

ЭСА являясь многоэлементным анализом и благодаря своей простоте, высокой производительности и незначительной стоимости успешно конкурирует с другими физическими и химическими методами.

2.2. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES)

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (от англ. *Inductively Coupled Plasma* – ICP) основан на использовании для возбуждения характеристического спектра нагрева мелкодисперсного аэрозоля анализируемого вещества в аргонной плазме высокочастотного индукционного разряда.

Для регистрации спектра применяют либо многоканальные спектроанализаторы, допускающие возможность одновременного многоэлементного анализа, либо сканирующие монохроматоры с управлением от компьютера, позволяющие измерять интенсивность спектральных линий (рис. 29).

За счет высокочастотного индукционного способа возбуждения методу присущи низкие пределы обнаружения, высокая точность и большой линейный диапазон зависимости сигнала от концентрации элемента.

Чувствительность определения практически всех определяемых в спектральном анализе элементов при исследовании их растворов находится на уровне 10^{-7} – 10^{-8} %.

Одним из главных преимуществ ICP-AES является отсутствие электродов, соприкасающихся с плазменным факелом, который образуется внутри выходного индуктора ВЧ-генератора. Благодаря этому, несмотря на то, что ICP является открытым источником света, возбуждение атомов и излучение ими спектральных линий происходят в плазменном потоке рабочего газа, в качестве которого обычно используется аргон высокой чистоты [2].

Горелка ICP-источника света (горелка Фассела) (рис. 30) состоит из трех концентрических трубок (обычно кварцевых). Наружная трубка 1 с внутренним диаметром не более 18 мм верхней частью находится внутри выходного, трехвиткового в данном случае, индуктора ВЧ-генератора. Наиболее распространенными и, по-видимому, оптимальными для спектроаналитических целей являются генераторы ВЧ-электрического поля с частотой 27 и 41 МГц и выходной мощностью 1–2 кВт. Плазмообразующий поток аргона поступает в среднюю трубку 2 и, попадая в зону индуктора, образует собственно факел разряда. По внутренней трубке 3 потоком аргона подается аэрозоль анализируемой жидкой пробы из распылителя, а во внешнюю трубку – охлаждающий поток аргона с объемной скоростью от 5 до 10 л/мин. Расход охлаждающего потока приблизительно на порядок



Рис. 29. Спектрометр с индуктивно связанной плазмой (Thermo scientific)

величины больше, чем расход рабочего и пробоподающего потоков и предназначен для охлаждения наружной трубки горелки, являясь теплоразделительным буфером между плазмой и внутренней поверхностью этой трубки.

Характерной чертой ICP-AES является пространственная неоднородность плазменного факела, выражающаяся в неравномерном распределении интенсивности излучаемых спектральных линий как по радиусу, так и по высоте факела (рис. 31). Наибольшей температурой обладает плазменный тороид, находящийся в зоне индуктора, где собственно и вводится электромагнитная энергия ВЧ-поля в плазму разряда. По мере удаления вверх от индуктора температура плазмы в кольцевом конусе уменьшается. Противоположная картина распределения температуры наблюдается в осевой области плазменного факела, где продувается поток аргона с пробой из центральной трубки горелки. Здесь температура плазмы по направлению вверх увеличивается от ~ 2000 К внутри индуктора до ~ 6000 К на высоте 15–20 мм над верхним витком индуктора.

В качестве аналитической зоны излучения ICP используется область плазмы, расположенная на расстоянии от 5 до 25 мм над индуктором. Таким образом, приосевая область ICP, куда поступает проба и где происходят ее атомизация и возбуждение спектра, окружена плазмой, имеющей более высокую температуру. Именно эта особенность рассматриваемого источника света в значительной степени обуславливает весьма низкие пределы обнаружения элементов и широкий динамический диапазон определяемых концентраций [2].

Важной особенностью и, в то же время, преимуществом ICP-источника является то, что при необходимом для него, достаточно большом расходе аргона (~ 5 л/мин) вводимая в факел ВЧ-разряда проба

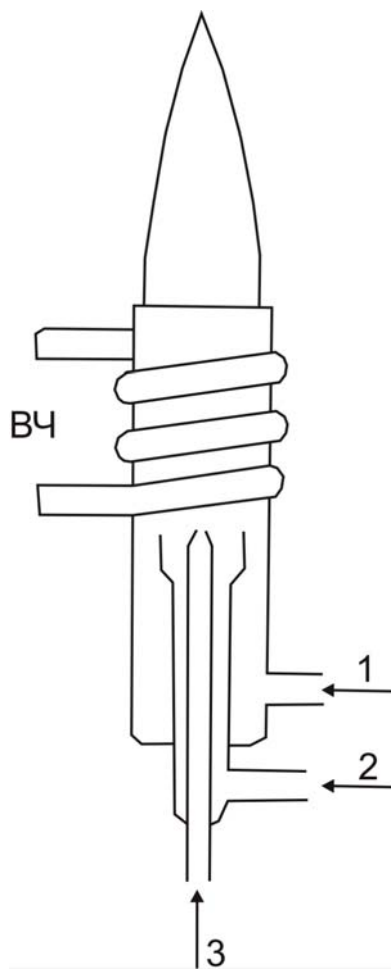


Рис. 30 Горелка ИСП-источника света (горелка Фассела)

не оказывает заметного влияния на термодинамические параметры плазмы. Благодаря этому в ICP-AES в существенно меньшей степени проявляются, а иногда и вовсе отсутствуют межэлементные и матричные влияния на величину аналитического сигнала определяемого элемента.

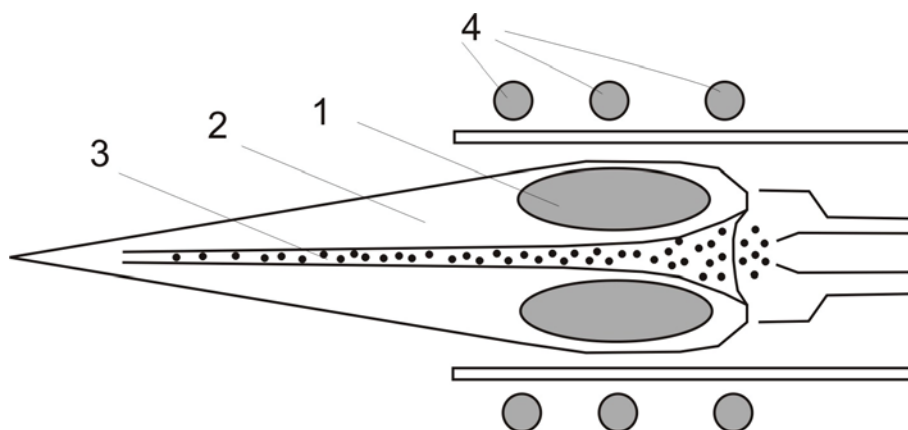


Рис. 31. Основные температурные зоны ИСП [2]:

1 – плазменный тороид ($T_e = 10000\text{ K}$); 2 – "горячий" кольцевой конус ($T_e = 7000\text{ K}$); 3 – "холодный" аксиальный цилиндр (T_e от 2000 K у края горелки до максимума (6000 K) в отмеченной точке (15-20 мм над индуктором)); 4 – витки индуктора.

Применение метода ИСП для атомно-эмиссионного спектрального анализа геологических проб и объектов окружающей среды требует предварительной подготовки пробы, связанной с необходимостью перевода ее в такое жидкое состояние, которое позволяло бы, используя какое-либо распылительное устройство, вводить подготовленную для анализа пробу в факел ИСП. Причем это касается не только твердых, но и жидких проб, например, содержащих значительные количества органических веществ.

2.3. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP- MS)

Масс-спектрометрия – это физический метод измерения отношения массы заряженных частиц материи (ионов) к их заряду. Этот метод, сегодня рутинно используемый в тысячах лабораторий и предприятий мира, имеет в своей основе фундаментальные знания природы вещества и использует основополагающие физические принципы явлений [17].

В настоящее время он является наиболее успешным методом в атомной спектроскопии благодаря его высокой чувствительности (предел обнаружения составляет на уровне ppq; диапазон детектора позволяет в одной съемке образца анализировать матрицу и

микропримеси, отличающиеся по концентрации друг от друга до 10 порядков; точность определения изотопных отношений составляет сотые доли процента) и возможности выполнения многоэлементного анализа.

Масс-спектрометрия – как область аналитических измерений, требует довольно сложных приборов, основательного методического и



Рис. 32. Основные области применения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) для изотопного анализа [11]

метрологического обеспечения. Она объединяет и согласует длинную цепочку объектов, методов и процессов [15]:

- объект исследования;
- подготовку эталонов, изотопных или элементных меток, поверочных смесей или образцов сравнения;
- метод отбора и подготовки проб;
- ионизацию вводимого вещества;

- разделение ионов по массам;
- их детектирование;
- обработку и представление полученной информации;
- анализ и последующие выводы.

Существенные достижения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой позволяют широко применять его в различных областях науки и техники, в том числе и изучении изотопного состава радиоактивных элементов. Основные области применения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой представлены на рис. 32.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой реализуют с помощью специальных приборов масс-спектрометров.

Масс-спектрометр – прибор для разделения ионизованных частиц (атомов, молекул, кластерных образований) по их массам (точнее по отношению массы иона m к его заряду e) путем воздействия магнитных и электрических полей, а также для определения их масс и относительных содержаний, т.е. спектра масс.

Современный масс-спектрометр базируется на основополагающей работе, сделанной сэром Дж. Томсоном в Кэвендишевской лаборатории Кембриджского университета. Исследования Томсона, приведшие к открытию электрона в 1897 году, также привели к созданию первого масс-спектрометра, построенного им для изучения влияния электрического и магнитного полей на ионы, генерируемые в остаточном газе на катоде рентгеновской трубки. Томсон обратил внимание, что эти ионы движутся по параболическим траекториям, пропорциональным отношению их массы к заряду. В 1906 году Томсон получил Нобелевскую премию по физике за "Выдающиеся заслуги в теоретическом и экспериментальном изучении электропроводимости газов [17].



Рис. 33. Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (Thermo Finnigan MAT)

Масс-спектрометры для определения изотопного состава должны быть очень точными. Для анализа изотопного состава легких элементов используется ионизация электронным ударом. В этом случае годятся все методы ввода газовой фазы, как и в органических масс-спектрометрах. Для анализа изотопов более тяжелых элементов используется термоионизация или ионизация в индуктивно-связанной плазме с параллельным детектированием, и одноколлекторным детектированием [17] (рис. 33).

Типичная блок-схема масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой представлена на рис. 34. Она включает в себя следующие основные блоки [11]:

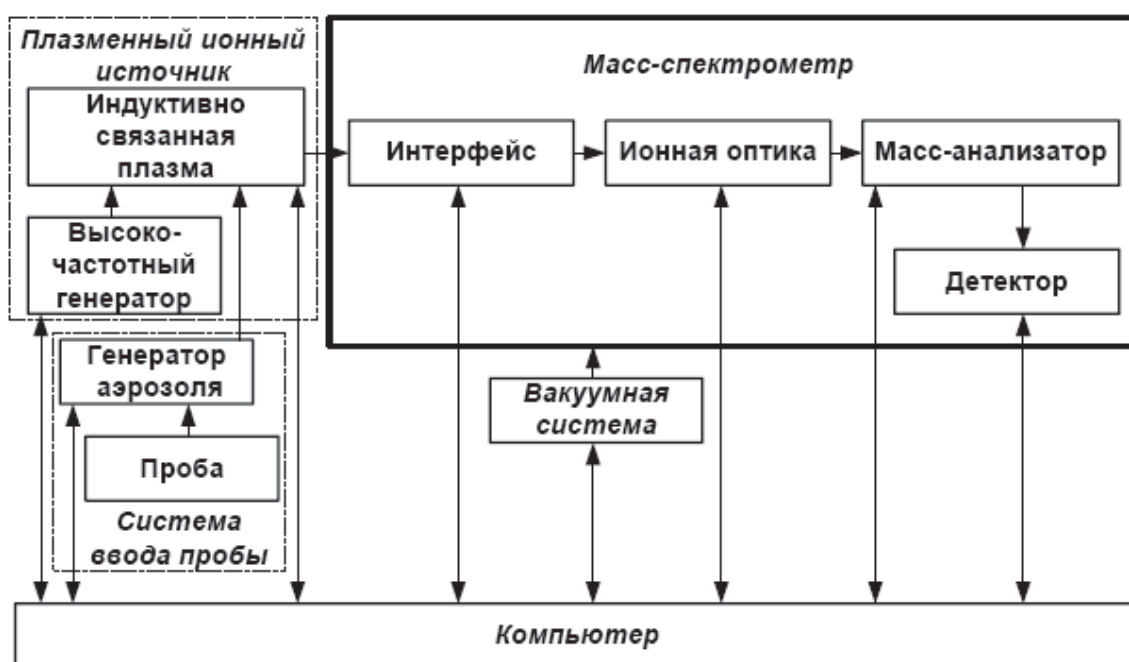


Рис. 34. Типичная блок-схема масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой [11]

- ионный источник, состоящий из плазменной горелки и индуктора, создающих с помощью высокочастотного генератора разряд индуктивно связанной плазмы, позволяющий получать атомные ионы анализатора;
- систему введения пробы, которая преобразует исследуемый образец в мелкодисперсный сухой или жидкостный (влажный) аэрозоль с помощью генератора аэрозоля и переносит его в плазму разряда;
- масс-спектрометр, который последовательно выполняет следующие функции: отбор ионов из плазмы разряда с помощью

интерфейса; формирование ионного луча (пучка), его очищение от мешающих частиц и фокусирование на вход масс-анализатора с помощью ионной оптики; разделение ионов масс-анализатором по величине отношения их массы к заряду m/z ; регистрацию детектором ионного тока или количества отдельных ионов;

– вакуумную систему, создающую условия для экстракции ионов из плазмы и их беспрепятственного (без столкновений с частицами атмосферных газов) движения через ионную оптику и масс-анализатор к детектору;

– компьютер, контролирующий работу и состояние всех блоков спектрометра, а также ввод и вывод, получение и обработку информации (рис. 35).

Широкое применение обсуждаемых масс-спектрометров в качестве инструмента для анализа различных объектов, веществ и материалов в сфере их производства и использования, а также для научных исследований в разных областях знания позволяет классифицировать масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой как самостоятельный эффективный научный и прикладной метод аналитического контроля химического и изотопного состава веществ [12].

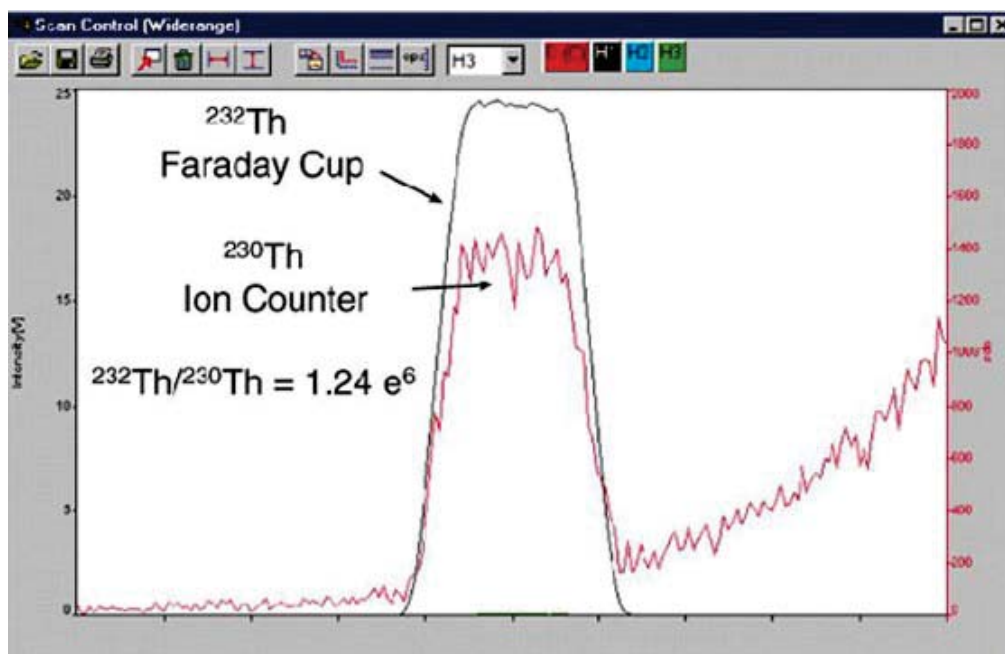


Рис. 35. Измерение изотопов тория

2.4. Рентгенофлуорисцентный спектральный анализ

Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ (РСА) – это один из распространенных аналитических методов для элементного анализа самых различных проб – жидкостей, твердых веществ и порошков. Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ сочетает высокую точность и воспроизводимость с простой и быстрой пробоподготовкой. При этом можно проводить определение содержания элементов от бериллия до урана.

Данный метод можно отнести как к рентгеновским, так и к спектральным (спектральные характеристики снимаются после возбуждения источником рентгеновского излучения). Принцип метода основан на том, что при поглощении фотона первичного излучения из атома выбрасывается фотоэлектрон и образуется вакансия в одной из внутренних оболочек. Энергия атома понижается за счет заполнения этой вакансии более удаленным от ядра электроном. Переход может быть радиационным, то есть с испусканием фотона характеристического излучения, или безрадиационное с выбрасыванием еще одного электрона (без испускания атомом флуоресцентного излучения) – оже-электрона. Таким образом, метод основан на измерении характеристических спектров флуоресценции атомами элементов анализируемой пробы [9].

Возможность учета матричного эффекта по отношению интенсивности флуоресцентного излучения исследуемого элемента к рассеянному на пробе рентгеновскому излучению впервые была показана Ч. Андерманом и И. Кемпом в 1958 г. В 1967 г. В. Ганивье и Т. Арналь установили возможность учета матричного эффекта по некогерентно рассеянному на пробе излучению K_{α} -линии молибденового анода рентгеновской трубки. В 1968 г. и 1969 гг. С.С. Ленин с соавторами показали эффективность этого варианта метода для определений урана в геологических пробах.

Большое значение для расширения применения рентгеноспектрального анализа (РСА) в рассматриваемом варианте имел выпуск в бывшем СССР рентгеновских анализаторов (ФРА-4, АРФ-4, АРФ-4М и АРФ-6), специально приспособленных для определения различных элементов с учетом матричного эффекта по некогерентно рассеянному излучению [10].

Аналитические исследования проводятся на специальных рентгенофлуорисцентных спектрометрах (рис. 36). Данный прибор включает в себя: источник рентгеновского излучения, спектрометр, системы счета, контроля и обработки данных.

Порошковые пробы до измерения измельчаются, крупность зерен – не более 70 мкм; во многих случаях требуется более тонкое измельчение (менее 40 мкм). Измельченная проба помещается в металлическую тарелочку диаметром 30 мм и высотой не менее 4 мм и для измерений устанавливается под пучок первичного излучения рентгеновской трубки. Слой пробы толщиной 4 мм можно считать для флуоресцентного излучения «бесконечно» большим. Из общей массы порядка 4–5 г, содержащейся в тарелочке, эффективной является лишь масса порядка 0,25 г.

Возбуждаемое в атомах пробы рентгеновским излучением флуоресцентное излучение и рассеянное на пробе первичное излучение рентгеновской трубки, проходя через коллиматор, попадают на пластинку кристалл-анализатора, изогнутую по приближенно цилиндрической поверхности. Это излучение разлагается кварцевым кристалл-анализатором в спектр.

На пути пучка располагаются приемные щели. Одна из приемных щелей выделяет характеристическое излучение определяемого элемента, а другая – некогерентно рассеянное на пробе характеристическое излучение материала анода рентгеновской трубки. Применение имеющейся в анализаторе специальной заслонки позволяет направлять на детектор для измерений последовательно то или другое проходящее через щель излучение.

В анализаторе имеется электронный таймер, с помощью которого можно автоматически остановить счет импульсов. Для охлаждения анода рентгеновской трубки используется проточная вода с температурой не более 20 °С и с расходом не менее 12 л/мин [10].

В загрузочном устройстве анализаторов имеются специальные гнезда (рис. 37), в каждое из которых вставляются тарелочки с пробами, стандартными образцами или с основами. Результаты измерений регистрируются и в современных приборах выводятся на компьютер (рис. 38). Основное управление также осуществляется автоматически.



Рис. 36. Рентгенофлуоресцентный спектрометр

Порог чувствительности составляет $3 \cdot 10^{-4} \%$ для U. Примерно такой же порог чувствительности и при определении тория, свинца, селена, рубидия, ниобия и молибдена. Диапазон анализируемых концентраций элементов от 10^{-3} до 100 %

Основные достоинства рассматриваемого варианта рентгеноспектрального анализа следующие:

- широкий диапазон определяемых массовых долей, что позволяет выполнять количественный анализ элементов в рудах и в горных породах;
- высокая воспроизводимость результатов;
- относительно низкая стоимость одного определения;
- высокая экспрессность метода;
- слабая зависимость правильности результатов определений от различия матриц анализируемых проб и стандартных образцов, используемых для градуировки, что позволяет не учитывать для большей части проб их индивидуальные особенности; последнее важно для массовых анализов;
- применение сравнительно малых навесок (3–5 г); однако масса навесок достаточна для того, чтобы не учитывать локальную неоднородность материала;
- возможность проведения на одном и том же анализаторе в одной и той же пробе последовательных определений многих компонентов;
- простота методики измерений и расчета окончательных их результатов, что важно для массовых анализов;
- возможность полной автоматизации аналитического цикла.

Производительность РСА при работе для рудных проб порядка 200 элементо-определений в смену, для проб с кларковым содержанием – порядка 100 [10].

В последнее время широкое применение получили портативные анализаторы для экспрессного анализа элементов в диапазоне от Mg до U в жидких, твердых, порошковых пробах, глинах, почвах, минералах,

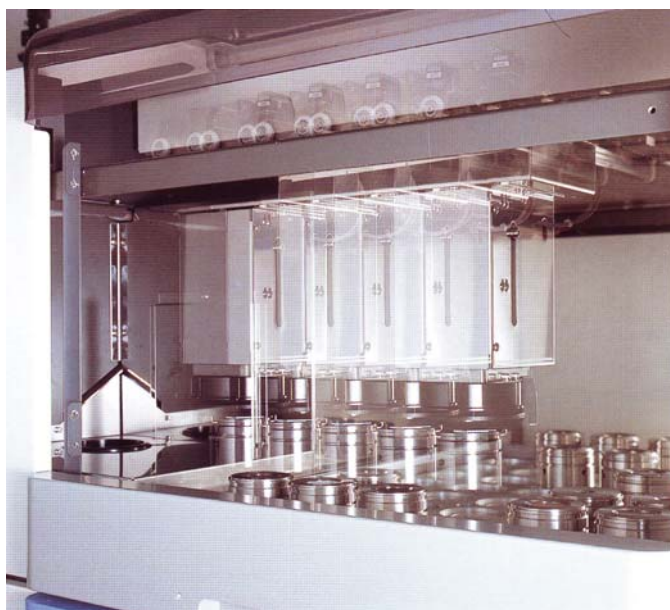


Рис. 37. Автоматическое устройство для смены образцов

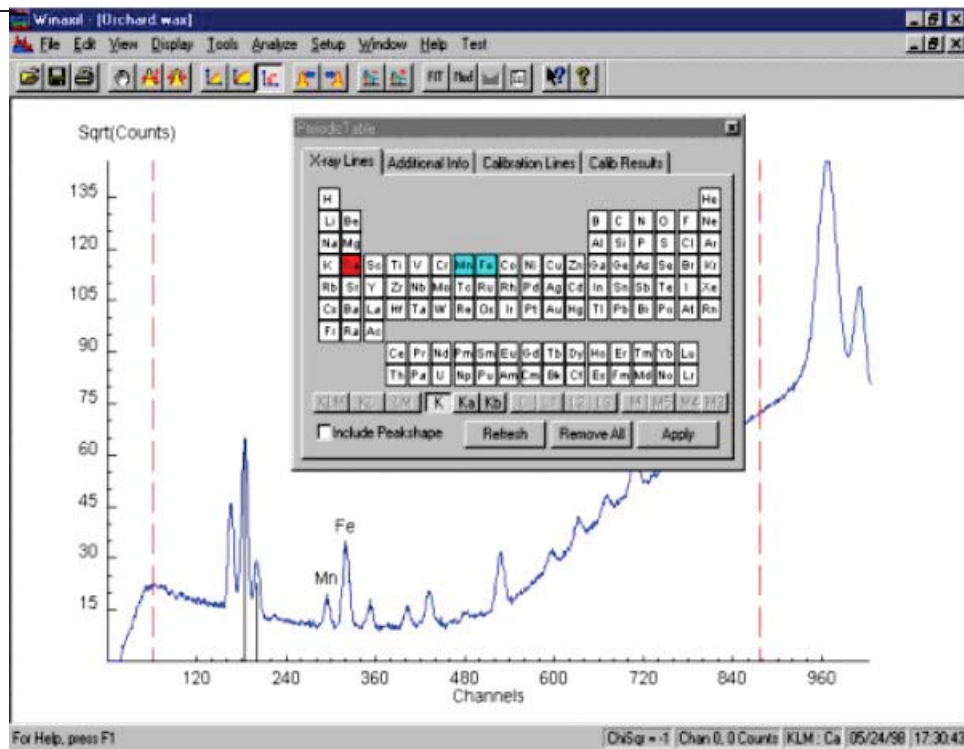


Рис. 38. Спектрограммы полученные рентгенофлуоресцентным спектральным анализом

рудах и продуктах обогащения. Диапазоны концентраций от нескольких г/т до 100 %.

Прибор имеет корпус особо прочной конструкции и расширенную аналитическую программу, разработанную специально для анализа руд и других объектов геологии и горной переработки (рис. 39).



Рис. 39. Портативный рентгенофлуоресцентный анализатор (Innov-X Systems)

Анализатор включает стандартную аппаратную часть и комплект принадлежностей. Аналитическая программа включает: специальную модель для анализа руд на принципе фундаментальных параметров, эмпирические модели, одновременный многоэлементный или одноэлементный анализ.

Используемая и рекомендуемая литература

1. Арнаутов Н.В., Глухова Н.М., Яковлева Н.А. Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов: таблицы появления и усиления спектральных линий. – Новосибирск: Наука, 1987. – 104 с.
2. Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа: учебное пособие. – СПб.: Изд-во С.-Петербург ун-та, – 1997. – 200 с.
3. Жуковский А.Н. Высокочувствительный рентгенофлуоресцентный анализ с полупроводниковыми детекторами. – М.: Химия, – 1991. – 159 с.
4. Катченков С.М. Спектральный анализ горных пород. Л.: Недра, – 1964. – 272 с.
5. Косовец Ю.Г., Ставров О.Д. Локальный спектральный анализ в геологии. – М.: Недра, 1983. – 103 с.
6. Лазерный спектральный микроанализ: Методическое руководство по работе на ЛМА-10 с использованием МАЭС. – Томск: Изд-во ТПУ, – 2003. – 52 с.
7. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
8. Лосева А.Ф., Усачева В.И., Лосева Т.А. и др. Количественный спектральный анализ природных объектов. Ростов-на-Дону: РГУ, – 1989. – 118 с.
9. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. – М.: Химия, – 1982. – 206 с.
10. Методы изучения урановых месторождений в осадочных и метаморфических толщах / под ред. Я.Н. Белевцева и В.Н. Данчева. – М.: Недра, – 1985. – 323 с.
11. Пупышев А.А., Сермягин Б.А. Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, – 2006. – 133 с.
12. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. – Екатеринбург: УрО РАН, – 2006. – 276 с.
13. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов: Изд. 2-е. – М.: Недра. – 1978. 400 с.
14. Язиков Е.Г., Рябцева Н.А., Методические указания «Лазерный спектральный микроанализ (ЛМА-10)», – Томск, Изд. ТПИ, – 1990. – 25 с.
15. http://www.metttek.ru/paper_all/ponkin.pdf
16. <http://www.textronica.com/aplicate/elements/icphrms.htm>
17. <http://www.textronica.com/basic/ms.htm#intro>

Глава 3. Активационный анализ

Активационный анализ – метод определения качественного и количественного состава исследуемых объектов путем измерения радиоактивного излучения ядер, возбуждаемых в процессе индуцированных ядерных превращений. Для воздействия на ядра элементы облучают различными ядерными частицами и жесткими γ -квантами. Ядерные взаимодействия бомбардирующих частиц разных типов различаются по характеру и сложности протекающих процессов.

Возбужденные ядра, образовавшиеся при облучении, в течение короткого времени (10^{-18} – 10^{-12} сек) переходят в основное состояние, испуская при этом характеристическое ядерное излучение. Конечными продуктами в зависимости от исходных ядер и протекающих ядерных процессов могут быть как стабильные, так и радиоактивные ядра. Последние распадаются с соответствующим периодом полураспада и по определенной схеме распада [4].

В аналитических целях можно использовать как излучение возбужденных ядер, испускаемое практически в момент взаимодействия, так и излучение образовавшихся радиоактивных ядер.

Как известно, нейтрон – элементарная частица, не имеющая электрического заряда. Нейтроны и протоны – составные части ядра, в котором они прочно связаны ядерными силами. Отсутствие электрического заряда обуславливает то, что нейтроны не взаимодействуют с электронными оболочками атомов и не отталкиваются кулоновским полем ядра. Поскольку для проникновения нейтрона в ядро нет потенциального барьера, то нейтрон может пересечь границу ядра, даже если он движется с очень маленькой скоростью.

При прохождении через вещество нейтроны испытывают взаимодействия только с ядрами атомов. Эти взаимодействия весьма обширны и разнообразны, и их характер зависит от энергии нейтронов и типа ядра [4].

В практике активационного анализа для облучения образцов используют разнообразные источники нейтронов, в которых нейтроны обычно получаются в результате ядерных реакций. Основные характеристики источников нейтронов – мощность источника, определяемая числом нейтронов, испускаемых в единицу времени {нейтрон/сек}, и энергетический спектр нейтронов.

Нейтроны, равномерно распространяясь от источника во всех направлениях, создают в каждой точке пространства в окрестностях

источника определенную плотность нейтронов n , равную числу нейтронов в единице объема (нейтрон/см³).

В настоящее время атомные реакторы – наиболее мощные источники нейтронов (рис. 40). Интенсивные потоки нейтронов в атомных реакторах и нейтронных размножителях получаются в результате цепной реакции, основанной на реакции деления. Как известно, при делении ядер некоторых тяжелых элементов (U, Th, Pu) на каждый поглощенный первичный нейтрон возникает два–три вторичных нейтрона. Освобождение нейтронов в процессе деления позволяет получать мощные потоки нейтронов в атомных реакторах и нейтронных размножителях.

В зависимости от типа и мощности реактора потоки нейтронов в экспериментальных каналах колеблются в довольно широких пределах. В небольших маломощных атомных реакторах поток нейтронов составляет 10^{10} – 10^{11} нейтрон/(см²·сек), а в наиболее мощных современных исследовательских реакторах получают потоки быстрых и тепловых нейтронов до 10^{14} – 10^{15} нейтрон/(см²·сек). Такие интенсивные потоки нейтронов позволяют получать исключительно высокую чувствительность для многих элементов периодической системы. Поток нейтронов в

реакторе при работе в постоянном режиме имеет высокую стабильность, особенно в течение небольших отрезков времени. Важной характеристикой для активационного анализа является энергетический состав потока нейтронов в экспериментальных каналах реактора, в которых облучаются анализируемые образцы. Энергетический спектр потока нейтронов в канале зависит от типа реактора, его конструкции, типа замедлителя и положения экспериментального канала в активной зоне [4].

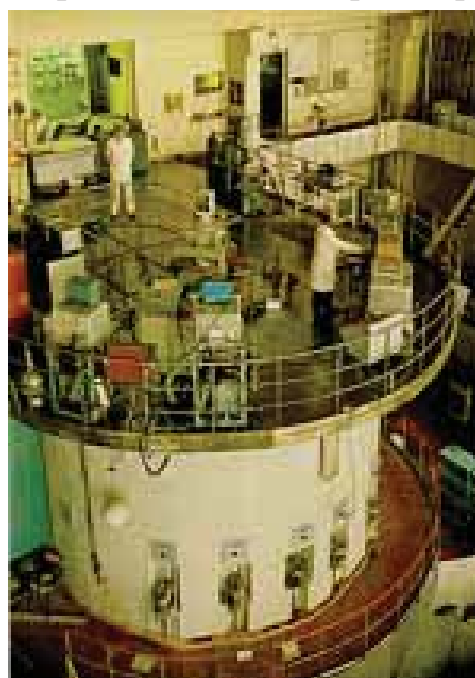


Рис. 40 Ядерный реактор ИРТ (МИФИ)

3.1. Нейтронно-активационный анализ (НАА)

В соответствии с энергией нейтронов, используемых для активации, различают три метода НАА: активационный анализ на тепловых, резонансных и быстрых нейтронах. Каждый из этих методов имеет определенные достоинства и в то же время сталкивается со специфичными трудностями, не свойственными другим методам нейтронного активационного анализа [4].

Из методов НАА наибольшее признание и применение получил активационный анализ на тепловых нейтронах. Первые работы по нейтронно-активационному анализу были выполнены с тепловыми нейтронами. С тех пор, подавляющее число работ по активационному анализу различных элементов в самых разнообразных объектах выполнено с облучением тепловыми нейтронами. Активацию тепловыми нейтронами в настоящее время можно считать самым установившимся и наиболее разработанным методом активационного анализа.

Такое значение этот метод приобрел, так как он применим к подавляющему числу элементов периодической системы, и в большинстве случаев отличается исключительно высокой чувствительностью определения. Анализ показывает, что из 84 стабильных и долгоживущих естественных радиоактивных (U и Th) элементов с помощью активации тепловыми нейтронами сравнительно просто и с высокой чувствительностью можно обнаружить и количественно определить 74 элемента в том числе уран и торий [4].

НАА обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. Отсутствует химическая подготовка пробы, что исключает погрешности за счёт привноса или удаления элементов вместе с реактивами. Так как аналитический сигнал снимается с ядер химических элементов, то физическое и химическое состояние пробы не влияет на результат анализа. Влияние изменения состава матрицы пробы определяется лишь интерферирующими и нейтроно-поглощающими элементами, прежде всего высокими содержаниями редких земель, что сказывается на достоверности определения урана, в значительной меньшей степени – тория. Поэтому, в методах нейтронно-активационного анализа с успехом применяется один СОС как для углей, так и для их зол и горных пород. Это позволяет одним методом в различных пробах определять в широком диапазоне (от $n \cdot 1\%$ до $n \cdot 10^{-6}\%$) содержания химических элементов.

Методика НАА заключается в облучении исследуемых проб в реакторе потоком тепловых нейтронов и последующем измерении

наведенной активности на гамма-спектрометре с полупроводниковыми детекторами (рис. 41).

Детектор представляет собой коаксиальный германиевый детектор с тонким контактом на фронтальной поверхности. Традиционные коаксиальные детекторы имеют диффузионный литиевый контакт с типовой толщиной от 0,5 до 1,5 мм. Этот контакт является “мертвым слоем” детектора. Он задерживает большинство фотонов с энергиями ниже 40 кэВ, делая тем самым детектор практически неработоспособным в области низких энергий. Некоторые детекторы имеют более тонкий мёртвый слой (порядка 0,3 мм), что позволяет в сочетании бериллиевым окном криостата расширить диапазон энергий регистрируемого излучения вплоть до 3 кэВ

Конструктивно детектор выглядит в виде цилиндра из сверхчистого германия (уровень примесей 10^{10} атомов на 1 см^3 объёма) с *n*-контактом на внешней поверхности и *p*-контактом на внутренней поверхности “колодца” (рис. 42). Внешний контакт *n*-типа – это слой диффузного Li толщиной 0,3 мм, контакт *p*-типа имеет толщину 0,3 мм и выполнен методом имплантации ионов бора. Входное окно выполнено из бериллия и имеет толщину 0,5 мм.

Навески исследуемых проб, а также стандартных образцов или контрольных проб упаковывают в материал, практически не активирующийся под действием нейтронов (как правило, полиэтиленовая пленка) или дающий продукты активации с малым периодом полураспада (например, алюминий), помещают в пенал из алюминия высокой чистоты и облучают в течение определенного времени в канале реактора тепловыми нейтронами [6].

Для упаковки проб при массовом анализе обычно применяют полиэтиленовую пленку или



Рис. 41. Германиевый детектор XiRa (Canberra)

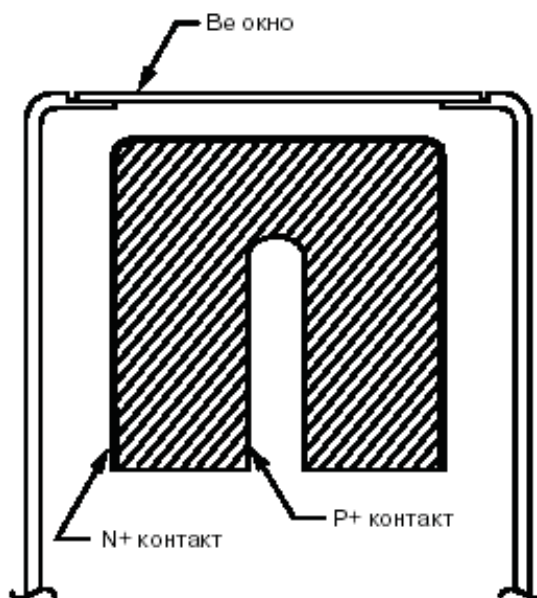


Рис. 42. Конструкция германиевого детектора (Canberra)

алюминиевую фольгу марки А-995 как относительно чистые, радиационноустойчивые и доступные материалы. В некоторых случаях содержания микропримесей в них приходится учитывать, чтобы не внести заметных искажений в результаты анализа. Для этого вместе с исследуемыми пробами закладывают холостой опыт [6].

При определении Pr, Dy, Ho, Er блок-контейнеры с анализируемыми и контрольными пробами (или стандартными образцами) облучают в каналах реактора с плотностью потока тепловых нейтронов порядка $1 \cdot 10^{13}$ нейтрон/(см²·сек). Пробы пород кислого или близкого к кислому состава, редкоземельных руд и минералов облучают в течение 5–10 мин; продолжительность облучения проб с низким содержанием РЗЭ (базальты, диориты, породообразующие минералы и др.), в которых ожидается сумма РЗЭ менее 0,05 %, составляет 15–20 мин.

При определении остальных элементов по долгоживущим радионуклидам рекомендуется такая же плотность потока тепловых нейтронов. Продолжительность облучения – 4–6 часов для проб с повышенным содержанием РЗЭ и 10–20 часов для проб с низким содержанием РЗЭ.

В результате облучения в анализируемом образце возникает целый ряд радиоактивных изотопов, которые получаются из изотопов элементов, входящих в состав образца либо в качестве примесей, либо макрокомпонентов. Таким образом, дальнейшая задача состоит в том, чтобы измерить интенсивность излучения данного радиоактивного изотопа на фоне излучения других радиоактивных изотопов, присутствующих в образце.

По окончании облучения активированные пробы сразу же разбирают в защитном боксе на партии по 7–10 штук и направляют на измерение на гамма-спектрометре. Современные гамма-спектрометры представляют собой, комплект оборудования (спектрометр Ге-детектором, блок детектирования, компьютер) с широкой номенклатурой программного обеспечения.

Сравнивая интенсивности гамма-линий соответствующих радионуклидов с интенсивностью линий стандартных образцов или контрольных проб, рассчитывают содержание определяемых элементов. При анализе по долгоживущим радионуклидам пробы разбирают и направляют на измерение через семь дней после облучения [6].

При анализе горных пород навеску измельченной до 200 меш пробы помещают в пакетик, сваренный из двух дисков полиэтиленовой плёнки с помощью малого электронагревательного штампа. Для горных пород и породообразующих минералов навеска составляет 200–400 мг,

для минералов с $\sum \text{РЗЭ} = 50\%$ – не более 2 мг, с $\sum \text{РЗЭ} = 10\%$ – не более 10 мг. Пакетик с пробой заваривают с помощью штампа или разогретого пинцета, затем пакетик и диск из фильтровальной бумаги, на котором подписывают номер пробы, покрывают сверху и снизу дисками из полиэтиленовой пленки и заваривают с помощью электронагревательного штампа большего диаметра.

Для анализа мономинеральных фракций приходится ограничиваться навеской в несколько десятков мг, так как отбор этих фракций весьма трудоемок. Возможная при этом потеря чувствительности может быть скомпенсирована в определенной степени увеличением длительности облучения или мощности нейтронного потока.

Определение урана и тория методом НАА соответствует требованиям количественного анализа III класса. Для тория метрологические показатели несколько лучше, чем для урана. Уровни накопления урана менее 1 г/т этим методом из-за мешающих компонентов практически не определяются, тогда как торий, на этом уровне содержаний, определяется достаточно уверенно [8].

3.2. Метод запаздывающих нейтронов (МЗН)

Метод определения урана по запаздывающим нейтронам основан на явлениях испускания этих нейтронов при делении тяжелых элементов.

Методика разработана Е.Г. Вертманом, Ю.М. Столбовым и Р.П. Мещеряковым в Томском политехническом университете и заключается в регистрации запаздывающих нейтронов, которые, в отличие от мгновенных нейтронов, сопровождающих деление ядер тяжелых элементов, испускаются с запаздыванием на время, определяемое периодом полураспада изотопов, так называемых “предшественников запаздывающих нейтронов”. Предшественники запаздывающих нейтронов являются осколками деления ядер ^{235}U , ^{238}U и ^{232}Th . Периоды полураспада основных шести групп запаздывающих нейтронов составляют от десятых долей секунды до минуты [7].

Запаздывающие нейтроны испускаются также изотопами ^9Li и ^{17}N , которые могут образовываться в породах, содержащих бериллий и кислород. Однако вероятность образования этих изотопов при облучении геологических объектов нейтронами реактора невелика, а при выдержке после облучения более 20 с практически полностью исключается вклад этих изотопов в нейтронное излучение образца.

Содержание урана определяют, регистрируя запаздывающие нейтроны, испускаемые продуктами деления ^{235}U , который делится тепловыми нейтронами.

^{238}U и ^{232}Th делятся под действием быстрых нейтронов. Естественное фракционирование ^{235}U и ^{238}U незначительно, и плотность потока тепловых нейтронов более чем на порядок выше плотности потока быстрых нейтронов в экспериментальных каналах, расположенных в замедлителе вне активной зоны исследовательских ядерных реакторов. Следовательно, можно измерять содержание урана в геологических пробах при одном облучения, нейтронами полного реакторного спектра. При этом вкладом тория можно пренебречь, так как относительная статистическая погрешность составляет 3–6 % для разных экспериментальных каналов, если содержание тория не более, чем в десять раз превышает содержание урана.

Высокая избирательность метода обусловлена тем, что кроме урана и тория, делящиеся элементы содержатся в незначительных количествах, а также тем, что нейтроны могут быть зарегистрированы без помех со стороны других видов излучения.

При анализе проб с высоким содержанием урана ($> 0,1\%$) необходимо учитывать возможность внесения погрешности из-за просчетов в системе измерения. Поэтому, рекомендуется облучать меньшие навески или, в зависимости от предполагаемого содержания, подбирать плотность потока нейтронов. Плотность потока можно варьировать, изменяя расстояние от точки облучения до активной зоны.

Методика рекомендуется для определения урана при его содержании от 0,00005 до 1 % в различных магматических, осадочных, метаморфических породах, рудах и минералах, содержание тория в которых не более чем в десять раз превышает содержание урана [7].

Вариант методики с градуировкой по искусственному эталону можно использовать для анализа кокса и золы нефтей, растений, сухих остатков вод и биологических материалов.

Методика проверена на различных породах, рудах и минералах сопоставлением полученных результатов с результатами различных анализов.

По данным Е.Г. Вертмана и др. [3] высокая чувствительность метода запаздывающих нейтронов обусловлена тем, что он основан на уникальном явлении деления тяжёлых ядер под действием нейтронного излучения. В природе же нет других делящихся элементов в ощутимых количествах, кроме урана и тория. С другой стороны, высокая селективность МЗН обусловлена также тем, что запаздывающие

нейтроны могут быть зарегистрированы без помех со стороны других видов излучения. Предел обнаружения МЗН значительно ниже, чем у традиционных методов анализа и равен $2 \cdot 10^{-7} \%$ для U и $4 \cdot 10^{-5} \%$ для Th.

Режим анализа и для урана, и для тория одинаковы: продолжительность облучения 60 с, выдержка – 20 с, измерение – 60 с. Цикл определения урана при одном облучении в потоке смешанных нейтронов равен 80 сек. При определении и урана, и тория этот цикл повторяется дважды с облучением пробы быстрыми и смешанными нейтронами, при этом производительность одной установки достигает 250–300 образцов в смену, то есть МЗН по экспрессности не уступает рентгеноспектральному анализу [7].

МЗН является прямым методом определения урана, так как анализ осуществляется по индикации самого определяемого элемента, а не по продуктам его радиоактивного распада, которые в природе могут находиться в неравновесном состоянии.

Как неразрушающий метод, МЗН позволяет многократно анализировать одну и ту же навеску и сохранять коллекционные и уникальные пробы. Подготовка пробы к анализу очень проста - необходимо лишь раздробить образец, взвесить и упаковать в полиэтиленовую капсулу. Степень измельчения пробы определяется лишь требованием решаемой задачи к её геохимической представительности. Величина навески от 0,5 до 10 г обеспечивает геохимическую представительность для большинства горных пород.

Единственным недостатком метода является то, что его реализация требует источника тепловых нейтронов (ядерный реактор), по этой причине он был реализован только в Томске и в Алма-Ате (установки МЗН-1; МЗН-2) [8].

Метод запаздывающих нейтронов градуируется по химически чистым веществам – четырёхокиси урана и сульфату тория. При этом используемое соединение урана должно иметь естественное изотопное соотношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}=137,8$. Так как влияние матрицы пробы на результаты анализа МЗН незначительно, то результаты определения урана и тория по таким эталонам в горных породах и, в частности, в стандартных образцах, можно считать наиболее близкими к истинному содержанию.

МЗН на сегодняшний день является наиболее высоко-чувствительным и правильным методом анализа урана [8].

3.3. Радиохимический анализ

Радиохимический анализ – совокупность качественного и количественного методов определения радионуклидов в природных и искусственно полученных объектах. При проведении радиохимического анализа часто используют различные методы разделения и очистки (соосаждение, хроматографию, экстракцию, электролиз и др.).

Радиохимический анализ имеют ряд преимуществ перед другими методами:

- возможность выполнения на основании различия радиоактивных свойств отдельных изотопов изотопного и элементарного анализа смеси без химического разделения;
- возможность изучения веществ при сверхмалых их концентрациях;
- возможность концентрирования радиоактивных изотопов от состояния крайнего разбавления до весовых количеств чистых соединений радиоактивных элементов.

Специфическими особенностями радиохимических методов является их ультрамалые количества радиоизотопов при различных химических операциях при которых они часто ведут себя не так, как в случае обычных аналитических концентраций.

Основой радиохимического анализа является *радиохимия* – область химии, изучающая химию радиоактивных изотопов, элементов и веществ, законы их физико-химического поведения, химию ядерных превращений и сопутствующие им физико-химические процессы [2].

В настоящее время радиохимию условно можно разделить на три больших раздела: общую радиохимию, химию отдельных радиоэлементов и прикладную радиохимию.

Общая радиохимия изучает общие закономерности поведения и свойства радиоактивных веществ при весьма малых (радиохимических) их концентрациях.

Из разделов общей радиохимии особенно важную роль играет изучение законов распределения радиоэлементов между различными фазами.

Весьма широко применяют в радиохимии электрохимические методы: выделение радиоэлементов электролизом или вытеснением менее благородными металлами, а также исследования с помощью переноса радиоэлементов электрическим током. С привлечением этих методов оказалось возможным получать чистые радиоэлементы в виде равномерного тонкого слоя, что весьма важно для радиометрических измерений. Электрохимические методы позволяют изучать состояние

радиоэлементов в растворе, валентность элемента, знак и величину заряда иона.

Наличие среди природных радиоэлементов радиоизотопов радона (эманации): ^{222}Rn , ^{220}Rn и ^{219}Rn , представляющего собой при обычной температуре газообразное вещество, приводит к возможности частичного выделения их из твердых тел в окружающую среду. Это явление, получившее название эманирования, имеет большое теоретическое и практическое значение.

Химия отдельных радиоэлементов. Элементы, не имеющие устойчивых или долгоживущих изотопов (Tc, Pt, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf), были открыты по их радиоактивности, и их химические свойства первоначально были изучены радиохимическими методами на ничтожных количествах, не поддающихся исследованию методами обычной химии. Такие радиоактивные элементы, как Po, Rn, Ra, Ac, Np, Pa, Pu и некоторые другие трансурановые элементы, имеющие более долгоживущие изотопы, впоследствии были выделены в весовых количествах, и исследование их химических свойств было продолжено и уточнено обычными химическими методами. Однако выделение, очистка и концентрирование этих элементов требуют применения специфических методов радиохимии. Точно так же радиохимические методы необходимы при работе с искусственными радиоактивными изотопами обычных элементов, а также с короткоживущими изотопами урана и тория. Поэтому изучение методов выделения, концентрирования и очистки радиоактивных изотопов обычных элементов также входит в задачи радиохимии. Методы эти зависят от требуемой степени очистки выделяемого элемента и от характера ядерной реакции, по которой он был получен. Следует отметить, что в радиохимии различают радиоэлементы двух степеней очистки: радиоактивно чистые, т. е. очищенные от других радиоэлементов, но содержащие значительные количества нерадиоактивных изотопов или аналогов, и химически чистые – без носителя, не содержащие также весовых количеств нерадиоактивных изотопов или аналогов.

Методика очистки и концентрирования радиоэлементов сильно зависит также от того, является получающийся при ядерной реакции радиоэлемент изотопом облучаемого вещества (мишени) или нет.

При получении радиоактивно чистых радиоэлементов, не являющихся изотопами вещества мишени, добавляют устойчивый изотоп данного радиоэлемента, и задача сводится к обычному разделению весовых количеств. При этом необходимо обеспечить

полное смешение носителя и радиоэлемента, а также прибавить носители для примесных радиоэлементов.

Получение радиоэлементов химически чистых, без носителя, представляет большие трудности. В этих случаях, наряду с методами соосаждения, широко применяют также электрохимические методы, экстракцию органическими растворителями, часто с использованием органических комплексообразователей, и методы ионного обмена и хроматографии.

При работе с большими количествами радиоэлементов следует применять специальные меры для защиты работающих от излучений: свинцовые экраны и специальную защитную одежду для поглощения γ -излучения, а при активности более 1 кюри необходима полностью дистанционная работа с помощью манипуляторов (рис. 43).

Прикладная радиохимия. Наряду с научными проблемами радиохимия решает и важные практические задачи. К ним, прежде всего относятся: обеспечение атомной энергетики ядерным горючим и производство радиоизотопов, необходимых в самых различных областях народного хозяйства; разработка химических основ и технологических процессов выделения урана и сопутствующих ему радиоэлементов из руд; переработка облученного ядерного горючего; создание схем получения отдельных радиоэлементов различного рода атомных генераторов; разработка методов радиохимического анализа и т. п.



Рис. 43. Защитная комната для работы с манипуляторами

Радиохимические методы нашли широкое применение во многих областях науки и техники благодаря их исключительной чувствительности и возможности с их помощью легко отличать радиоактивные изотопы какого-либо элемента друг от друга и от неактивных изотопов того же элемента. Когда требуется проследить за очень малыми количествами вещества или за обменом местами атомов одного и того же элемента, радиохимические методы позволяют легко разрешать задачи, с трудом решаемые или совсем неразрешимые другими методами [2].

Используемая и рекомендуемая литература

1. Бланков Е.Б. и др. Нейтронный активационный анализ в геологии и геофизике. – М.: Недра, 1972. – 328 с.
2. Вдовенко В.М. Современная радиохимия. – М.: Атомиздат, – 1969. – 543 с.
3. Вертман Е.Г. Столбов Ю.М., Мещеряков Р.П. О возможности применения метода определения урана по запаздывающим нейтронам в геохимических исследованиях // Геохимия. № 9.– 1979. – С. 1337–1347.
4. Кузнецов Р.А. Активационный анализ. – М.: Атомиздат, – 1967. – 321 с.
5. Мурин А.Н. Физические основы радиохимии: учебник для химических специальностей университетов. – М.: Высшая школа, – 1971. – 288 с.
6. Нейтронно-активационное определение редкоземельных элементов, тория и скандия в горных породах, рудах и минералах. Инструкция № 210-ЯФ. – М.: ВИМС, 1985. – 60 с.
7. Определение урана методом запаздывающих нейтронов. Инструкция. – М.: Мингео СССР, –1982. – 16 с.
8. Рихванов Л.П. Радиогеохимическая типизация рудно-магматических образований (на примере Алтае-Саянской складчатой области).– Автореф. дисс. докт. геол-мин. наук. – Томск, – 1999. – 45 с.
9. Справочник по радиометрии / под. ред. А.И. Колосова. – М.: Госгеолтехиздат, – 1957. – 198 с.
10. Фролов В.В. Ядерно-физические методы контроля делящихся веществ. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 184 с.
11. Ядерные методы химического анализа окружающей среды / Ю. Телдеши, Э. Клер / пер. с англ.; под ред. Б.Ф. Мясоедова. – М.: Химия. – 1991. – 192 с.
12. Якубович А.Л., Зайцева Е.И., Пржиягловский С.М. Ядерно-физические методы анализа горных пород. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоиздат, 1982. – 264 с.

Глава 4. Радиометрические методы

Под радиометрическими методами подразумеваются методы исследования радиоактивных руд и горных пород, основанные на измерении радиоактивных излучений [4].

Радиометрические, методы широко применяют на всех этапах поисков, разведки и эксплуатации месторождений полезных ископаемых для определения природных радионуклидов в горных породах, рудах и продуктах их переработки [6].

Радиометрические методы можно разделить на полевые и лабораторные методы.

Полевые радиометрические методы применяются для определения радиоактивности пород в естественном залегании с целью поисков радиоактивных руд или же с целью дифференциации пород при геологическом картировании и поисках других полезных ископаемых.

Большая часть полевых радиометрических методов основана на регистрации интенсивности γ -излучения. Меньше применяются эманационные методы, основанные на измерении концентрации эманации в почвенном воздухе.

В некоторых случаях при выяснении природы радиоактивности горных пород применяется комплекс полевых радиометрических методов, например γ -метод совместно с эманационным, γ - и β -метод.

Лабораторные радиометрические методы применяются для определения содержания радиоактивных элементов в пробах руд, горных пород, минералов, вод и газов. Чаще всего радиометрические методы используются для определения содержания родоначальных радиоактивных элементов – урана и тория – в пробах руд.

В зависимости от используемого радиоактивного излучения лабораторные радиометрические методы разделяются на α -, β - и γ -методы.

Эманационные методы имеют ряд специфических особенностей, связанных с тем, что измеряется излучение радиоактивных, газов – эманации.

По способу регистрации радиоактивного излучения методы делятся на ионизационные (измерение общего ионизационного-эффекта излучения) и импульсные (счет числа частиц α - или β -излучения либо квантов γ -излучения) [4].

4.1. γ -метод

При полевых исследованиях проводится гамма-съемка которая позволяет проводить измерение мощности экспозиционной дозы гамма-излучения, как на дневной поверхности, так и в подземных горных выработках и скважинах (γ -каротаж). В зависимости от условий проведения γ -съемки и требований, предъявляемых к ее результатам, применяются различные приборы с разной чувствительностью к γ -излучению. Наибольшей чувствительностью обладают приборы со сцинтилляционными счетчиками.

Полевая γ -съемка может проводиться с самолетов, автомашин и в пеших маршрутах (путем непрерывных измерений γ -излучений и измерений в отдельных точках) [4].

Приборы для измерения мощности экспозиционной дозы гамма-излучения называются – радиометры (рис. 44). Большинство приборов позволяют проводить измерение мощности экспозиционной дозы гамма излучения от 0,1 до 10000 мкр/ч в энергетическом диапазоне от 80 кэВ до 2,6 МэВ.

Лабораторный γ -метод применяется для определения содержания в пробах γ -излучающих радиоактивных элементов.



Рис. 44 Радиометр СРП-88Н

Измерения γ -излучения проб проводятся исключительно импульсным методом или со сцинтилляционными счетчиками. Применение последних позволяет производить γ -измерения с высокой чувствительностью. Активность пробы сравнивается при одинаковых геометрических условиях с активностью эталона с последующими вычислениями. При измерении проб ториевых руд можно применять в качестве эталона ториевую руду или урановый неэманлирующий эталон.

γ -метод чаще всего применяется для:

- определения содержания тория в ториевой руде при малом содержании в ней урана;
- определения содержания урана в равновесной и не-эманлирующей урановой руде;
- в комплексе с β -методом при измерениях сложных руд;

- определения содержания радия и коэффициента эманирования в урановых рудах;
- раздельного определения радия, урана, тория и калия путем дискриминации импульсов по энергии излучения (γ -спектральный метод);
- определения среднего содержания урана и тория в не-измельченных образцах руд, горных пород и буровых кернов.

Метод измерения общей γ -активности применяемый для определения содержания Ra в порошковых пробах заключается в последовательном измерении γ -активности герметизированной пробы по мере накопления в ней Rn и продуктов его распада.

В эманлирующих пробах (с нарушенным равновесием между Ra и Rn) для выявления истинного содержания Ra необходимо раздельно определять количество связанного и свободного Rn.

В качестве стандарта используют пробу равновесного U, в которой установилось равновесие между Ra и Rn; для этого стандарт герметизируют не менее чем за 30 дней до измерений.

Несмотря на высокую производительность и небольшую стоимость определений Ra указанным методом, он имеет ряд ограничений, обусловленных недостаточной точностью, в особенности при анализе проб с повышенным содержанием Th и K, даже в чисто урановых рудах с коэффициентом радиоактивного равновесия, меньшим 0,3; этим методом Ra определяют с большой погрешностью [6].

γ -спектральный метод основан на регистрации γ -излучения проб в нескольких участках спектра, в каждом из которых преобладает излучение определяемого элемента.

С использованием сцинтилляционных спектрометров концентромеров метод применяют в основном для раздельного определения, Ra(U), Th, K в пробах горных пород и руд. В отечественной и зарубежной полевой практике чаще всего используются приборы РКП-305, РКП-306, GS 512 и н.д.

При использовании сцинтилляционных детекторов с размерами кристалла NaI(Tl) диаметром 40 и высотой 50 мм для массы пробы порядка 300–350 г пределы обнаружения метода составляют по U $5 \cdot 10^{-4} \%$, по Ra $1,5 \cdot 10^{-4} \%$ равновесного U, по Th $2,5 \cdot 10^{-4} \%$, по K 0,5 % (при времени измерений 60 мин). Для проб с содержанием U и Th $n \cdot 10^{-4} \%$ и K 3–8 % средняя квадратическая погрешность определений U не превышает $\pm 20 \%$ а Ra, Th и K – соответственно $\pm 10 \div 15 \%$ [6].

Для повышения чувствительности определений в блоке детектирования используют кристаллы большого размера, а массу

пробы увеличивают до 1000–1200 г; в этом случае пределы обнаружения улучшаются примерно на порядок. Достижимые при этом чувствительность и точность обеспечивают отдельные количественные определения U, Ra, Th и K во всех типах горных пород, кроме ультраосновных, имеющих весьма ограниченное распространение [6].

Возможности γ -спектрометрического метода расширяются с переходом к аппаратуре на полупроводниковых детекторах, обладающих высоким энергетическим разрешением. Наибольшее применение в радиометрической аппаратуре получили в настоящее время германиевые детекторы коаксиального или планарного типа. Хотя эти детекторы уступают в эффективности сцинтилляционным детекторам при регистрации жесткого γ -излучения, они позволяют четко выделять линии γ -квантов в низкоэнергетической области спектра. А именно в этой области многие природные радионуклиды испускают интенсивные линии γ -квантов [6].

4.2. β -метод

Полевые методы с применением β -метода предназначены для оконтуривания ореолов рассеяния радиоактивных элементов в поверхностном слое горных пород или почв. При этом фиксируется не только солевой ореол радиоактивных элементов, но и эманационный ореол (по β -излучению продуктов распада эманации). При β -съемке наряду с β -излучением регистрируется и γ -излучение пород.

Преимуществом β -съемки по сравнению с другими методами исследования радиоактивных ореолов является возможность обнаружить ореол рассеяния урана при резком смещении радиоактивного равновесия в сторону недостатка радия [4].

В лабораторной практике β -метод является основным радиометрическим методом определения содержания урана в пробах равновесных урановых руд. Радиоактивность пробы по β -лучам сравнивается с радиоактивностью эталона в одинаковых геометрических условиях измерения. Толщина слоя пробы и эталона должна быть насыщенной для β -лучей (не меньше $1,5 \text{ г/см}^2$).

Измерение β -излучения производится ионизационным методом, но чаще всего импульсным методом на лабораторных радиометрах. Кроме самостоятельного применения, β -метод используется в комплексе с γ -методом для измерения урано-ториевых и неравновесных руд. Как качественный β -метод применяется для измерения радиоактивности отдельных зерен минералов [4].

Комплексный β - γ -метод применяется для определения содержания урана в урановых рудах с нарушенным радиоактивным равновесием и для определения содержания урана и тория в равновесных ураноториевых рудах.

Метод основан на различии вкладов каждого компонента в измеряемую активность пробы

Обычно проводят одновременные измерения β - и γ -излучений из одной навески (иногда из разных) при толщине слоя пробы 10–12 мм, т. е. в слоях насыщенных для β -излучения и в тонких – для γ -излучения.

Детекторы β -излучения чувствительны и к γ -излучению проб. Для учета влияния γ -излучения можно проводить дополнительные измерения проб с экраном толщиной 1,5 г/см², полностью поглощающим β -излучение. Результаты измерений с экраном вычитают из общего β -счета. Поскольку экран толщиной 1,5 г/см² поглощает примерно 10 % γ -излучения пробы [6].

4.3. α -метод

Альфа-метод применяется для измерения альфа-излучения и определения концентрации радиоактивных элементов (²²⁶Ra, ²²²Rn, U и н.д.) в измельченных пробах радиоактивных руд и пород.

Альфа-излучение радиоактивных изотопов характеризуется спонтанным испусканием альфа-частиц (или ядер ⁴He) с характеристическими энергиями, находящимися обычно в интервале от 4 до 6 МэВ.

Альфа-частицы являются тяжелыми заряженными частицами. Так как они относительно большие по массе и медленные, то быстро теряют свою энергию в материалах. Любая физическая среда между излучающим альфа-частицы радиоизотопом и активной областью детектора будет поглощать часть энергии альфа-частицы. Специально для этого измерение источников осуществляется в вакууме, при этом источники должны быть как можно более тонкими для исключения влияния самопоглощения.

Энергия альфа-частиц большинства изотопов отличается друг от друга не более, чем на 10–20 кэВ. Так как разрешение кремниевых детекторов, применяемых в альфа-спектрометрах, довольно близко к этой величине, то такие элементы должны быть химически разделены перед анализом.

Для получения как можно более тонкого источника, с целью уменьшения эффекта самопоглощения, образцы должны быть

правильно нанесены на подложку. Наиболее часто используемыми методиками нанесения образца являются его электролитическое осаждение, либо его осаждение с использованием малых добавок фторидов редкоземельных элементов, например, фторида неодима. Затем источник помещается в вакуумированную камеру, и проводится измерение образца в течение заранее установленного интервала времени. В случае низкого уровня активности получение надежных результатов часто занимает довольно продолжительное время. Обычно это более 50 000 секунд, т. е. более половины суток. После сбора данных специальное программное обеспечение позволяет обработать спектр и получить количественные результаты для определяемых изотопов (рис. 45). Обработка либо заключается в простом поканальном интегрировании импульсов и введении поправки на эффективность регистрации, либо включает расширенную коррекцию фона, поправку на параметры разнообразных химических процессов, обработку перекрывающихся пиков и т.д. [2].

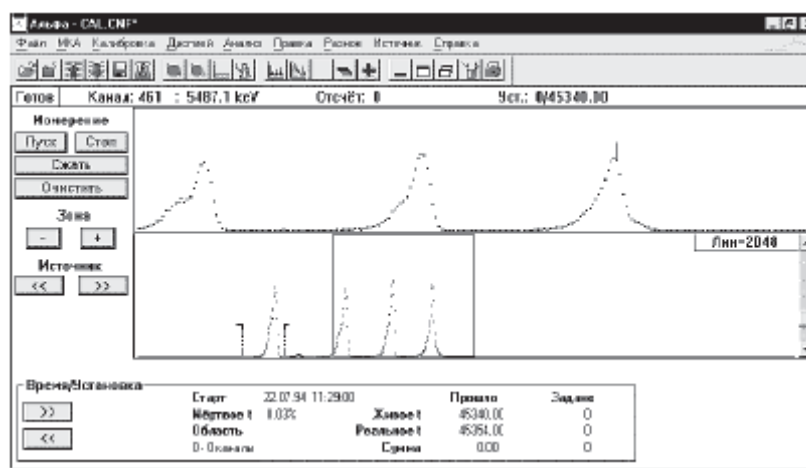


Рис. 45. Альфа спектр

Качество альфа-спектра определяется детектором. На малом расстоянии между образцом и детектором, обычно используемом в альфа-спектрометрии, большинство альфа-частиц будет входить в детектор под острым углом, что приведет к резкому увеличению эффективной толщины входного окна, потере энергии, и, в итоге, к ухудшению разрешающей способности детектора.

Применение альфа-спектрометрии является непростой задачей вследствие самой природы альфа-частиц. Однако, при соответствующем оборудовании, хороших экспериментальных навыках, тщательной подготовке образцов и необходимом внимании к специфическим

проблемам можно рассчитывать на успешное осуществление исследований.

В системах для измерения альфа-излучения используются газопоточные пропорциональные счетчики, ячеистые сцинтилляционные системы и жидкостные сцинтилляционные счетчики совместно с такими электронными компонентами, как источник высокого напряжения, предусилитель, усилитель, счетные и записывающие устройства. Для измерения урана дополнительно предлагается технология, использующая флуорометрию и альфа-спектрофотометрическую технику [2].

Используемая и рекомендуемая литература

1. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / под ред. Г.В. Остроумова. – М.: Недра, – 1979. – 400 с.
2. Практическое руководство по альфа-спектрометрии.
www.canberra.com/russia/index.html
3. Рихванов Л.П. Общие и региональные проблемы радиозэкологии. – Томск: Изд-во ТПУ, – 1997. – 410 с.
4. Справочник по радиометрии / под. ред. А.И. Колосова. – М.: Гостеолтехиздат, 1957. – 198 с.
5. Фролов В.В. Ядерно-физические методы контроля делящихся веществ. – М.: Энергоатомиздат, – 1989. – 184 с.
6. Якубович А.Л., Зайцева Е.И., Пржиягловский С.М. Ядерно-физические методы анализа горных пород. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоиздат, – 1982. – 264 с.

V. Правила обращения с радиоактивными веществами

Воздействие радиационных факторов на организм человека определяется воздействием излучения естественных радионуклидов урановых руд; а также радиоактивных изотопов, применяемых для градуирования аппаратуры и других источников ионизирующих излучений – ускорителей, рентгеновских трубок, генераторов нейтронов и т. д.

Степень воздействия радионуклидов и других источников ионизирующего излучения на организм человека определяется дозой полученного облучения – внешнего и внутреннего – за счет попадания радионуклидов в организм человека через органы дыхания, пищеварения и кожу.

Обеспечение радиационной безопасности регламентируется действующими нормами и правилами: «Нормами радиационной безопасности» – НРБ-99; «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности» – ОСПОРБ-99.

Персонал, занятый поисками, разведкой и эксплуатацией месторождений урана, относится к категории А-профессиональные работники, постоянно или временно работающие с источниками ионизирующих излучений.

При работе с урановыми рудами радиационноопасными факторами, по которым проводится постоянный, систематический контроль, периодичность которого регламентируется действующими Нормами и Правилами (НРБ-99, ОСПОРБ-99), являются внешнее гамма-излучение, радиоактивная пыль и радиоактивные аэрозоли, радон и короткоживущие продукты его распада.

Основные пределы доз (ПД), приведенные в табл. 6.

Таблица 6

Основные пределы доз [3]

Нормируемые величины*	Пределы доз	
	Персонал (группа А)**	Население
Эффективная доза	20 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 50 мЗв в год	1 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 5 мЗв в год
Эквивалентная доза за год в хрусталике глаза***	150мЗв	15мЗв
коже****	500 мЗв	50мЗв
кистях и стопах	500 мЗв	50мЗв

Примечания:

* Допускается одновременное облучение до указанных пределов по всем нормируемым величинам.

** Основные пределы доз, как и все остальные допустимые уровни облучения персонала группы Б, равны 1/4 значений для персонала группы А. Далее в тексте все нормативные значения для категории персонал приводятся только для группы А.

*** Относится к дозе на глубине 300 мг/см².

**** Относится к среднему по площади в 1 см² значению в базальном слое кожи толщиной 5 мг/см² под покровным слоем толщиной 5 мг/см². На ладонях толщина покровного слоя – 40 мг/см². Указанным пределом допускается облучение всей кожи человека при условии, что в пределах усредненного облучения любого 1 см² площади кожи этот предел не будет превышен. Предел дозы при облучении кожи лица обеспечивает не превышение предела дозы на хрусталик от бета-частиц.

Наибольшую радиационную опасность при работе с урановыми рудами в горных выработках и лабораториях представляют короткоживущие продукты распада радона. Эти продукты существуют в виде свободных атомов или сорбируются на аэрозольных частицах. Энергию, которая выделяется при распаде короткоживущих продуктов распада радона, называют скрытой энергией.

Для персонала группы А значения предела годового поступления (ПГП) и ДОА дочерних продуктов изотопов радона (²²²Rn и ²²⁰Rn) – ²¹⁸Po (RaA); ²¹⁴Pb (RaB); ²¹⁴Bi (RaC); ²¹²Pb (ThB); ²¹²Bi (ThC) в единицах эквивалентной равновесной активности составляют:

$$\text{ПГП: } 0,10 P_{\text{RaA}} + 0,52 P_{\text{RaB}} + 0,38 P_{\text{RaC}} = 3,0 \text{ МБк}$$

$$0,91 P_{\text{ThB}} + 0,09 P_{\text{ThC}} = 0,68 \text{ МБк}$$

$$\text{ДОА: } 0,10 A_{\text{RaA}} + 0,52 A_{\text{RaB}} + 0,38 A_{\text{RaC}} = 1200 \text{ Бк/м}^3$$

$$0,91 A_{\text{ThB}} + 0,09 A_{\text{ThC}} = 270 \text{ Бк/м}^3,$$

где P_i и A_i – годовые поступления и среднегодовые объемные активности в зоне дыхания соответствующих дочерних продуктов изотопов радона.

Величину скрытой энергии определяют при дозиметрическом контроле рудничной атмосферы.

Эффективная доза облучения природными источниками излучения всех работников, включая персонал, не должна превышать 5 мЗв в год в производственных условиях (любые профессии и производства).

Средние значения радиационных факторов в течение года, соответствующие при монофакторном воздействии эффективной дозе 5 мЗв за год при продолжительности работы 2000 ч/год, средней скорости дыхания 1,2 м³/ч и радиоактивном равновесии радионуклидов уранового и ториевого рядов в производственной пыли, составляют:

- мощность эффективной дозы гамма-излучения на рабочем месте – 2,5 мкЗв/ч;
- ЭРОА_{Rn} в воздухе зоны дыхания – 310 Бк/м³;
- ЭРОА_{Th} в воздухе зоны дыхания – 68 Бк/м³,
- удельная активность в производственной пыли урана-238, находящегося в радиоактивном равновесии с членами своего ряда – 40/f кБк/кг, где f – среднегодовая общая запыленность воздуха в зоне дыхания, мг/м³;
- удельная активность в производственной пыли тория-232, находящегося в радиоактивном равновесии с членами своего ряда, – 27/f, кБк/кг [3].

Основные правила работы с радиоактивными элементами следующие:

Не подвергаться без необходимости действию радиоактивных излучений, в частности, не приближаться без нужды к γ -излучающему препарату.

Не рассыпать и не разливать радиоактивные препараты.

Запрещается пить, есть и курить в помещении, где ведется работа с открытыми радиоактивными препаратами, и в горных выработках. Следует помнить, что особенно опасно попадание внутрь α -излучателей.

Работу с открытыми радиоактивными препаратами проводить в халатах, перчатках и под тягой.

Отходы работы с большими количествами радиоэлементов выбрасывать в специальные сосуды. Слив в раковину допускается при активности не более 200 распадов в 1 мин. на 1 мл выпаренного раствора или менее 10^{-7} Си/л.

Проверять при помощи дозиметра мощность дозы и степень загрязнения. Строго соблюдать установленные нормы, применяя при необходимости соответствующие защиты:

а) при работе с α -излучателями не требуется специальной внешней защиты, так как α -лучи при внешнем воздействии могут оказать вредное влияние лишь в исключительных случаях, например при действии на слизистые оболочки;

б) защита от β -излучения необходима при работе с большими количествами радиоизотопов, чтобы избежать поражения кожи и глаз.

Толщина защитного слоя должна соответствовать максимальному пробегу β -лучей. Для источника β -лучей большой силы целесообразно применять защитные экраны из легких элементов для уменьшения возбуждаемого в них рентгеновского излучения;

в) для защиты от γ -излучения наиболее действенным средством является увеличение расстояния до источника, а также защитные экраны [7].

Используемая и рекомендуемая литература

1. Инструкция № 17-РБ по охране труда и радиационной безопасности при работе с радиоактивными рудами и горными породами в лабораториях 100 и 101 учебного корпуса № 17 кафедры Геоэкологии и геохимии.
2. Инструкция № 18-РБ по охране труда и радиационной безопасности при работе со шлифами (и горными породами), активированных реакторными нейтронами, при проведении исследований методом осколочной радиографии в лабораториях 100 и 101 учебного корпуса № 17 кафедры Геоэкологии и геохимии.
3. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99): Гигиенические нормативы. – М.: Центр санитарно-эпидемиологического нормирования, гигиенической сертификации и экспертизы Минздрава России, 1999. – 116 с.
4. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-88): 2.6.1. Ионизирующее излучение, радиационная безопасность СП 2.6.1. 799-99. – М.: Минздрав России, 2000. – 98 с.
5. Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами СПОРО-2002. Санитарные правила СП 2.6.6.1168-02. – М.: Минздрав России, 2003.
6. Справочник геолога по поискам и разведке месторождений урана / Н.П. Лаверов, М.В. Шумилин, И.В. Мельников. – М.: Недра, 1989. – 270 с.
7. Справочник по радиометрии. / под. ред. А.И. Колосова. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – 198 с.

Учебное пособие

ВОЛОСТНОВ Александр Валерьевич

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ РУД И МИНЕРАЛОВ

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

Дизайн обложки О.Ю. Аршинова

Подписано к печати 10.12.2010. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,42. Уч.-изд. л. 8,53.
Заказ 0000-10. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО



ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru