

УДК 543.522

НЕЙТРОННОАКТИВАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ ЄВРОПІУ В ЗРАЗКАХ МУЖІЄВСЬКОГО ПОЛІМЕТАЛІЧНОГО РОДОВИЩА

Стець М.В.¹, Стець М.М.¹, Головей В.М.¹, Бузаш В.М.², Чундак С.Ю.²,
Бриков О.О.²

¹Інститут електронної фізики Національної академії наук України,
88016, м. Ужгород, вул. Університетська, 21

²Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Всі рідкоземельні елементи (РЗЕ) мають великі перерізи σ активації тепловими нейтронами. Наприклад природній Sm має величину перерізу (σ) - реакції на теплових нейтронах 5670 барн ($1 \text{ барн} = 1 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$); природній Gd, відповідно, 48890 барн (найбільший із всіх відомих перерізів (σ) - реакції); Eu – 4565 барн. Для порівняння перерізи для природного кисню, вуглецю, азоту становлять відповідно $1,9 \cdot 10^{-4}$, $3,5 \cdot 10^{-3}$, $7,47 \cdot 10^{-2}$, барн [1]. Однак поширеність (концентрація c) у земній корі РЗЕ, та O, N, C, різні: Sm – $7 \cdot 10^{-4}\%$; Gd – $7,5 \cdot 10^{-4}\%$; Eu – $2,5 \cdot 10^{-5}\%$; O – 49,13%; C – 0,35%; N – 0,04%. [2]. Не менш цікавою є величина добутку $c \cdot \sigma$. Приведемо значення $c \cdot \sigma$ (% \cdot барн) для основних елементів земної кори, елементів, що мають промислове значення та РЗЕ: C – $1,2 \cdot 10^{-3}$; N – $3 \cdot 10^{-3}$; O – $9,3 \cdot 10^{-3}$; Na – 1,3; Mg – 1,5; Al – 1,7; Si – 4,4; K – 4,9; Ca – 1,4; Sc – $1,6 \cdot 10^{-2}$; Mn – 1,3; Fe – 10,8; Co – $7,4 \cdot 10^{-2}$; Ni – $1 \cdot 10^{-2}$; Cu – $3,8 \cdot 10^{-2}$; As – $2,2 \cdot 10^{-3}$; Zn – $2,2 \cdot 10^{-2}$; Ag – $3,2 \cdot 10^{-4}$; Sb – $2,6 \cdot 10^{-5}$; Au – $4,9 \cdot 10^{-4}$; Ba – $8 \cdot 10^{-2}$; Hg – $1,9 \cdot 10^{-3}$; La – $5,2 \cdot 10^{-3}$; Ce – $5,6 \cdot 10^{-3}$; Pr – $5,6 \cdot 10^{-3}$; Nd – $8,6 \cdot 10^{-3}$; Sm – 4; Eu – $1,1 \cdot 10^{-1}$; Gd – 36,7; Tb – $2,3 \cdot 10^{-4}$; Dy – $7,0 \cdot 10^{-1}$; Ho – $2,6 \cdot 10^{-2}$; Er – $1,0 \cdot 10^{-2}$; Tm – $1,0 \cdot 10^{-2}$; Yb – $2,3 \cdot 10^{-2}$; Lu – $1,3 \cdot 10^{-2}$. В цій послідовності значень $c \cdot \sigma$ РЗЕ Ce і Eu не займають якогось особливого місця, тому, факт їх реєстрації в апаратурних гамма – спектрах свідчить про підвищену концентрацію в досліджуваних зразках. В [6-10] вказується на певні парагенетичні зв'язки між Au та Eu.

Ця робота є продовження дослідження [13,15,16].

Експериментальна частина

Експеримент виконано в ІЕФ НАНУ. Опромінення здійснено на мікротроні М-30: енергія прискорених електронів $E_e = 18 \text{ МеВ}$, середній струм прискорених електронів $I_{epr} = 6 \text{ мкА}$. Для отримання фотонейтронів з прискорених електронів використано складний Та – Ве – Рb – конвертор, котрий був оточений в 4 π - геометрії поліетиленовим сповільнювачем. В проміжку між конвертором та сповільнювачем були розташовані досліджувані зразки (зразки Мужієвського золоторудного поліметалічного родовища. (попередня механічна підготовка зразків не здійснювалась), та зразки еталонів. В їх якості було використано зразки металічного аурума та азотнокислого аргентуму, котрі були розміщені в піску. Зразки та еталони знаходились в поліетиленових стаканах однакової форми; це забезпечувало однаковість геометричних факторів при опроміненні і вимірах. Тривалість опромінення – 3 години. Вимірювання гамма – активності опромінених зразків руд та еталонів здійснено на γ -спектрометричному комплексі, куди входить напівпровідниковий Ge (Li) – детектор ДГДК - 100В, багатоканальний амплітудний аналізатор NTA – 512 В. Всього було отримано біля 50 апаратурних гамма - спектрів (АГС). Фрагменти АГС зразка №1 для трьох різних тривалостей охолодження приведено на рис.1.

Розрахункова частина

Ідентифікація. Якщо геометричні фактори (форма, положення в вузлі опромінення, та вузлі вимірювання) зразків і еталонів однакові, тоді можна використати вираз для відносного варіанту активаційного аналізу:

$$C_X K = C_E K \cdot \left(\frac{\Delta S}{n \epsilon T_K} \right)_X \cdot \left(\frac{n \epsilon T_K}{\Delta S} \right)_E \cdot \frac{M_X}{M_E} \cdot \frac{\theta_E}{\theta_X} \cdot \frac{[f\sigma]_E}{[f\sigma]_X} \quad (1),$$

де індексом X та E позначені відповідно зразок та еталон; M – масове число ізотопу; c – концентрація; K – маса зразка; n – квантовий вихід лінії; $\epsilon = f(E)$ – фотоефективність реєстрації γ – квантів з енергією E_γ (для даного типу детектора); θ – вміст ізотопу в природній суміші;

$$P_K = \frac{1}{\lambda} \cdot (1 - e^{-\lambda T_i}) \cdot e^{-\lambda T_D} \cdot (1 - e^{-\lambda T_C}),$$

де: P_K – функція часових параметрів; значення P_K для нашого експерименту приведено на рис.2;

$$\lambda = \frac{0,693}{T_{1/2}} - \text{стала розпаду};$$

$T_{1/2}$ – період напіврозпаду досліджуваного гамма-активного нукліду (ГАН); T_i – тривалість опромінення; T_D – тривалість охолодження; T_C – тривалість виміру;

$$[f\sigma] = \int_{E_{\text{пор}}}^{E_{\text{max}}} f(E, E_{\text{max}}) \cdot \sigma(E, E_{\text{max}}) \cdot dE,$$

активаційний інтеграл, де:

$f(E, E_{\text{MAX}})$ – спектр випромінювання, який ініціює ядерну реакцію; $\sigma(E)$ – переріз відповідної ядерної реакції; ΔS – площа фотопіка (далі – піка).

Площа піка ΔS , є кількісною характеристикою аналітичної лінії E_γ і експериментальною величиною, яка визначається з апаратурного γ -спектру:

$$\Delta S = \sum_{i=l}^{i=n} N_i - \Phi;$$

де l і n – лівий і правий край піка; N_i – число відліків в i-тому каналі;

$\Phi = 1/2(N_l + N_n) \cdot (i_n - i_l)$ – фон (площа під піком).

Використовуючи експериментальні значення ΔS , визначаються концентрації с нукліда, його вміст cK та, при необхідності,

інші величини, що входять в (1). В якості еталона E було використано Au 198, що утворюється із реакції Au 197 ($n\gamma$) Au 198 [13]. Природна суміш Eu складається із Eu151 (47,87% та Eu 153 52,14%). На цих ізотопах ідуть нейтронні ядерні реакції:

Eu 151 ($n2n$) Eu 150;
Eu 151 ($n2n$) Eu 150m;
Eu 153 ($n2n$) Eu 152 m2;
Eu 151 ($n\gamma$) Eu 152 m2;
Eu 153 ($n2n$) Eu 152;
Eu 151 ($n\gamma$) Eu 152 ;
Eu 153 ($n2n$) Eu 152 m1;
Eu 151 ($n\gamma$) Eu 152 m1;
Eu 153 ($n\gamma$) Eu 154.

Внаслідок вказаних вище реакцій утворюються ГАН Європію, що випромінюють лінії (перше число – енергія лінії в KeV, друге число (в дужках) – квантовий вихід n в процентах):

Eu 150 ($T_{1/2}=12,62$ год.): 333,9 (3,85); 406,5 (2,73); 511±(1,23); 831,8 (0,192); 921,7 (0,204); 1166 (0,25); 1223 (0,192); 1963 (0,112);
Eu 150m ($T_{1/2}=34,2$ р.): 334,0 (94,0); 439,4 (78,7); 584,3 (51,5); 737,4 (9,4); 748 (5,05); 1049 (5,24);
Eu 152 ($T_{1/2}=13,33$ р): 344,3 (26,6); 778,9 (13); 121,8 (28,4); 244,7 (7,51); 964,1 (14,5); 1086 (10,2); 1112 (13,6); 1408 (20,9);
Eu 152m1 ($T_{1/2}=9,32$ год): 121,8 (7,21); 562,9 (0,226); 841,6 (14,6); 961,1 (0,204); 963,3 (12,0); 344,3 (2,11);
Eu 154 ($T_{1/2}=8,8$ р.): 123,1 (40,5); 247,9 (6,66); 591,8 (4,33); 723,3 (19,7); 873,2 (11,5); 996,3 (10,3); 1005 (17,9); 1274 (35,5).

Лінії цих ГАН ідентифікувались в АГС. Реакції ($n\beta$) та ($n\alpha$) на ізотопах Eu ми не розглядаємо, оскільки ці реакції мають перерізи σ набагато менші ніж перерізи ($n\gamma$) – реакцій [3,4]. Розгляд ГАН Eu152 m2 не здійснювався. Значення ядерно-фізичних констант взято з [1,3-5].

Зрозуміло, що одночасно відбувається ініціалізація і інших можливих реакцій на ізотопах інших хімічних елементів. Внаслідок інтерференції кожен пік в АГС, що визначається експериментально, може належати (і в багатьох випадках належить) одночасно декільком лініям. Ця ситуація ускладнюється також і внаслідок обмеженої роздільної здатності будь-якого спектрометра.

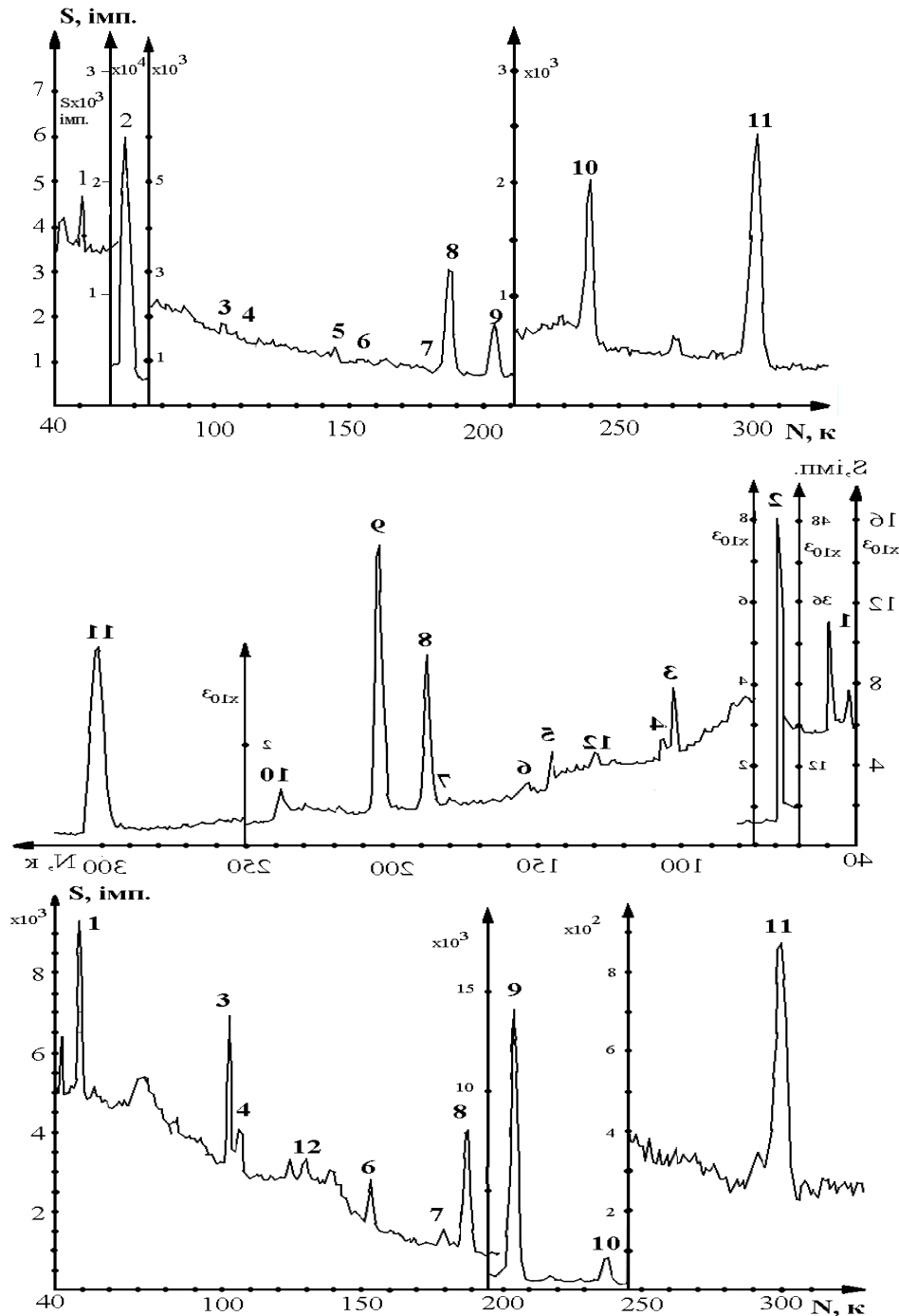


Рис.1 Фрагменти апаратурних гамма – спектрів опромінених зразків поліметалічної руди (верхній рисунок - тривалість охолодження T_D -8 хв., тривалість виміру T_C -6 хв.; середній рисунок – T_D -138 хв., T_C -20 хв.; нижній рисунок- T_D -1508 хв., T_C -60 хв.; тривалість опромінення - 3 год.). На рис. (над піками): 1-123 KeV (Zn71; Eu152m; Se75); 2-165 KeV (Ba139; Ce139; Au196m; Hg197m); 3-263 KeV (Se75; Ce135; Ba135); 4-275 KeV (Au197m; Hg197m; Ba133m; Pb133); 5-390 (Zn71; Zn71m; Ba133); 6-411 KeV (Au198); 7-487KeV (Ba131; Ca47; Zn71m; Se83); 8-511 KeV; 9-559,5 KeV (As 76); 10-657,2 (As76); 11-842 KeV (Eu152m; Mn56; Mg27; Ag106m); 12-344 KeV (Eu152; Eu152m). Прим. В дужках вказані тільки найбільш імовірні ГАН.

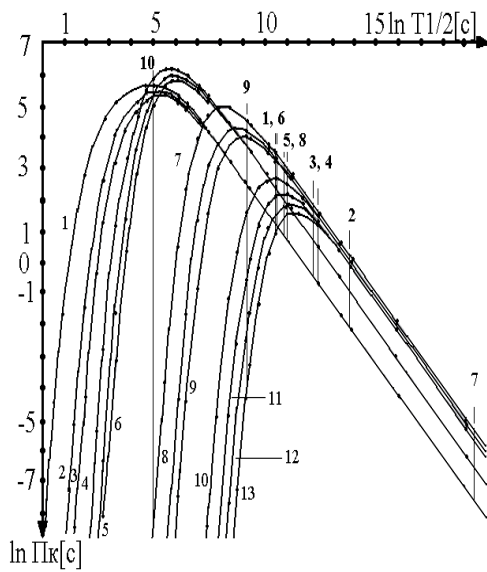


Рис.2. Залежності функцій часових параметрів Пк від значень періодів напіврозпадів $T_{1/2}$ для різних значень тривалостей T_D (криві – 1 ($T_D=8$ хв); 2 (23); 3 (34); 4 (78); 5 (113); 6 (138); 7 (1578); 8 (2973); 9 (4108); 10 (15713); 11 (25763); 12 (36028); 13 (45893)), реалізовані в експерименті. Цифрами над кривими позначені “місяця” $T_{1/2}$ для ГАН: 1-Au196m2; 2-Au196; 3-Au198m; 4-Au198; 5-Eu150; 6-Eu152m; 7-Eu154; 8-Na24; 9-Mn56; 10-Al28. Тонкі вертикальні лінії, що перетинають криві, вказують на діапазони реалізованих значень Пк.

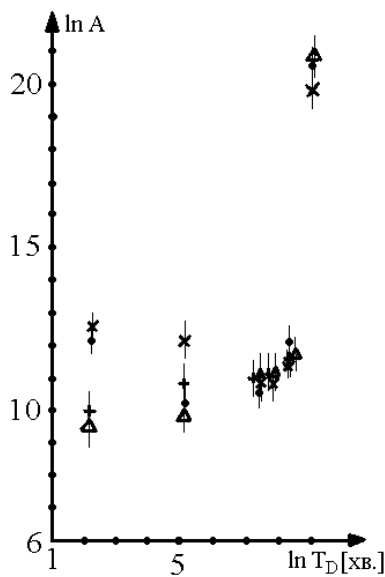


Рис 3

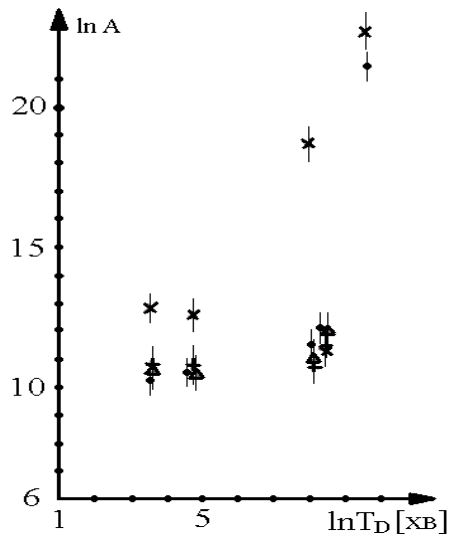


Рис 4

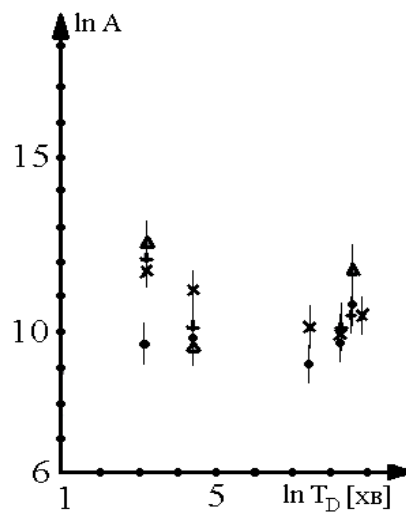


Рис 5

Експериментальні залежності активностей A ліній Eu 152 m від тривалості охолодження T_D для зразків 1,2,3 (рис. 3,4,5 відповідно). На рис. - \bullet - 121,8 KeB; \times -841,6 KeB; $+$ - 963,3 KeB; Δ - 344,3 KeB. Тонкі вертикальні лінії на експериментальних точках – статистичні похибки $1/a$.

В нашому випадку, кожному піку із своїм значенням ΔS ставилось в відповідність 10-20 ліній можливих ГАН (див. рис 1) . Більш детальний розгляд цієї ситуації, обумовленої інтерференціями різних ГАН, здійснено в [15,16].

У вираз (1) входить відношення $\Delta S/n\epsilon P_k$, що має розмірність активності A [1/с]. Розглядаючи залежність активності A (визначеної послідовно для кожної лінії досліджуваного ГАН), від тривалості охолодження T_D , можна зробити оцінку “чистоти” лінії, або іншими словами, зробити висновок про можливість використання її в якості аналітичної. На рис. 3,4,5 приведені експериментальні залежності активностей A ($A=\Delta S/n\epsilon P_k$) ліній 121,8 KeV; 841,6 KeV; 963,3 KeV; 344,3 KeV Eu 152 m від тривалості охолодження T_D для зразків 1,2,3. Як видно, хід залежностей A знаходиться в певній відповідності із ходом залежностей концентрацій c (приведених на рис.3 [16]) від цього ж параметра. Завищення значень A при менших значеннях T_D обумовлено інтерференцією ліній ГАН із $T_{1/2} < T_{1/2}$ Eu152 m; завищення значень A при більших значеннях T_D обумовлено інтерференцією ліній ГАН $T_{1/2} > T_{1/2}$ Eu 152 m. Оскільки для кожної лінії є свій набір інтерферентів, тому “хід” залежностей A для різних ліній теж буде відрізнятися. Це добре ілюструється на розкіді експериментальних точок, що відповідають енергії 841,6 KeV, що обумовлено інтерференцією Mg 27, Mn 56, Ag 106 m (див. також рис. 1,2). Однак можна виділити окіл, де залежності A для різних ліній розташовані досить щільно. Цей окіл відповідає значенням $T_D \approx (24 \pm 10)$ год. (відповідні значення P_k для Eu 152 m - див. рис. 2)). Цей факт має важливе значення, оскільки відтінює відсутність суттєвої систематичної похибки, обумовленої вкладом ГАН із $T_{1/2} \approx T_{1/2}$ Eu 152 m (імовірність, що всі чотири лінії ГАН Eu 152 m, дані для яких приведено на рис. 3,4,5, інтерферують одночасно з лініями чотирьох різних ГАН, для котрих $T_{1/2} \approx T_{1/2}$ Eu 152 m, дуже мала)

Статистичні похибки, $1/\alpha$ [12], де

$$\alpha = \frac{\Delta S}{\sqrt{\Delta S + 2\Phi}}$$

приведені на рис. 3,4,5, складала 10-15 %.

Визначення концентрацій Eu. Похибки. Використовуючи вираз (1), було визначено концентрації Eu (г/т): зразок 1– 4,6; зразок 2 – 4,5; зразок 3 – 3,2; середньоквадратичне відхилення складало відповідно 10, 15, 20 %.

В попередньому пункті вказувалось на можливість систематичних похибок за рахунок інтерференцій ліній різних ГАН. Вкажемо ще на деякі, характерні саме для активаційних методик, джерела систематичних похибок. Ці похибки обумовлені невизначеністю спектрального складу опромінення, в нашому випадку - спектру фотонейтронів із Ta – Be – Pb конвертора. Для енергії $E_e=18$ MeV можлива ініціалізація (np), ($n\alpha$) – реакцій; зокрема, ГАН Eu 152 m, Eu 152, Eu 154 можуть утворюватися в цих реакціях із ізотопів Gd [3]. Це можливе джерело похибок аналізувалось окремо, і на даному етапі досліджень може бути еліміноване.

Розрахунок концентрацій c виконувався при допущенні повної термалізації фотонейтронів. Тоді $[f\sigma]_E / [f\sigma]_X \approx \sigma_E / \sigma_X$ (див. (1)). Однак неповна термалізація нейтронів призводить до наявності певної кількості резонансних нейтронів. Перерізи ($n\gamma$) – реакції для резонансних нейтронів (так звані резонансні інтеграли) досить великі [1]. Для контролю за ступінню термалізації використовувався ГАН Eu 150, відсутність помітних активностей якого в АГС свідчила про задовільну ступінь цієї термалізації. Орієнтація методики на визначення Eu з використанням відповідних еталонів цю похибку зменшить та стабілізує.

Ще одним можливим джерелом появи ГАН Eu є поділ ізотопів U та Th, внаслідок (nf)–реакцій. Відсутність інших, характерних для поділу ГАН (ГАН Nb, I, Ru, Cs) в АГС, а також відсутність помітної природної гамма – активності досліджуваних зразків до опромінення, це джерело систематичних похибок також елімінує.

В [14] розглянуто результати експерименту по отриманню мікротронного Tc 99m для потреб ядерної медицини . В нашому експерименті надійно виділяються Eu 152 ($T_{1/2}=13,33$ р) та Eu 154 ($T_{1/2}=8,8$ р.), котрі використовуються в радіоізотопній практиці. Знаючи концентрації Eu, ми

можемо оцінити питомі активності Eu 152 та Eu 154 котрі отримані під час опромінення (в нашому експерименті тривалість опромінення – 3 год.) Оцінка питомих активностей становить, відповідно:

для Eu 152 - $1,2 \cdot 10^7$ Бк/г;

для Eu 154 - $1,6 \cdot 10^7$ Бк/г.

Література

- Беланова Т.С., Игнатюк А.В. и др. Радиационный захват нейтронов. – М.: Энергоатомиздат, 1970. – 359 с.
- Физические величины: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
- Меднис И.В.. Справочные таблицы для нейтроноактивационного анализа. Рига, «Зинатне», 1974. 412 с.
- Бычков В.М., Манохин В.Н., и др. Сечения пороговых реакций, вызываемых нейтронами. Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1982, 216 с.
- Схемы распада радионуклидов. Энергия и интенсивность излучения: Публикация 38 МКРЗ.- М.: Энергоатомиздат, 1987. – 320 с.
- Ваганов П.А. Нейтронно-активационное исследование геохимических ассоциаций редких элементов. – М.: Энергоиздат, 1981.- 112 с.
- Гаврусевич Б. А. Основы общей геохимии. - М.: Недра, 1968, 328 с.
- Гончарук А.Ф. Эндогенное оруденение андезито – базальтовой формации Закарпатья – К.: Наукова думка, 1982, - 168 с.
- Мейер В.А., Ваганов П.А. Основы ядерной геофизики. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1978, 360 с.
- Науменко В.В. Гончарук А.Ф. Коптюх Ю.М. Рудоконтролирующие факторы золото-полиметаллических и ртутных месторождений советских Карпат – К.: Наукова думка, 1978.- 152 с.
- Тустановский В.Т. Оценка точности активационного анализа.-М.: Атомиздат, 1976. – 192 с.
- Stets M., et al. Uzhhorod University scientific Herald. Series Physics. Issue 8, Part 2 – 2000, P. 345-347.
- Стець М.В., Гошовський М.В., Бузаш В.М., та ін. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. №3, 1998, с. 99 – 103.
- Стець М.В., Бузаш В.М., Стець М.М. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. №13, 2003, с. 67-75
- Стець М.В., Стець М.М., Бузаш В.М., та ін. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія. 2003 (В друці).

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF EUROPIUM IN MUZHIEVO POLYMETAL DEPOSIT SAMPLES

Stets M.V.¹, Stets M.M.¹, Golovey V.M.¹, Buzash V.M.², Chundak S.Y.², Brikov O.O.²

Using an M-30 microtron of IEP UNAS (irradiation: accelerated electron energy $E_e=18\text{MeV}$ average current $I_a=6\text{ mA}$ Ta – Be – Pb “ electron – γ -quantum – photoneutron” converter) and γ -spectrometry technique, the elementary composition of Muzhievo golden-ore deposit samples has been estimated. The analytical possibilities of activation technique for Eu content determination have been analyzed.