

УДК 539.12.04

Облучение алмазов быстрыми мечеными нейтронами

О.Е.Ковальчук, С.В.Софронеев

НИГП, АК "АЛРОСА" (ПАО), Мирный

Ю.Н.Рогов, М.Г.Сапожников

*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна
ООО «Диамант», Дубна*

Г.М.Никитин

АК "АЛРОСА" (ПАО), Мирный

Аннотация

Обсуждаются результаты облучения природных алмазов быстрыми нейтронами с энергией 14.1 МэВ, которые возникают при работе нейтронного сепаратора, используемого для сухого обогащения кимберлитовой руды по методу меченых нейтронов.

Ключевые слова: облучение алмазов, быстрые нейтроны, метод меченых нейтронов, сухое обогащение кимберлита, портативный нейтронный генератор.

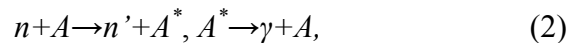
1. Введение

В настоящее время ведутся интенсивные исследования использования метода меченых нейтронов (ММН) для обнаружения алмазов, скрытых в кимберлитовой руде, без ее разрушения [1-3].

Суть метода состоит в облучении кимберлитовой руды быстрыми нейтронами с энергией 14.1 МэВ, которые возникают в бинарной ядерной реакции



В этой реакции нейтрон и α -частица (ядро ${}^4\text{He}$) разлетаются практически в противоположные стороны. Поэтому регистрируя α -частицу, сопутствующую нейтрону, можно определить направление вылета нейтрона. Такая процедура называется мечением нейтронов. Меченые нейтроны, попадая в объект исследования, индуцируют реакции неупругого рассеяния



в результате которых возбуждение ядра снимается испусканием гамма-квантов с энергетическим спектром, характерным для каждого химического элемента. Регистрация характеристического γ -излучения осуществляется γ -детекторами в совпадениях с сигналом от α -детектора. Альфа-детектор выполнен в виде матрицы, каждый элемент которой отвечает за отдельный меченый пучок нейтронов. В результате вся область досмотра (например, лотка с породой) разбивается на отдельные ячейки (воксели), в которых происходит определение элементного состава. В этом и состоит важное отличие ММН от хорошо известных методов нейтронно-активационного анализа – он не просто определяет энергетический спектр во всей области досмотра, а дифференцирует эту информацию по отдельным элементам внутри области досмотра.

Экспериментальная демонстрация возможностей ММН по обнаружению алмазов в кимберлите была выполнена в работе [2]. Облучение мечеными нейтронами 33 образцов кимберлита линейными размерами 15-20 см и массой 1-2 кг показало наличие локального превышения концентрации углерода в одном из образцов. Последующее обследование этого образца выявило наличие в нем двух неоднородных алмазных включений, диаметром до 7 мм, состоящих из мелких частиц размером от 1 до 2 мм.

В настоящее время при поддержке фонда «Сколково» ведутся работы по созданию нейтронного сепаратора на основе ММН. Были проведены испытания прототипа установки на Ломоносовском ГОК ПАО «Севералмаз» (г.Архангельск) [3]. Они показали возможность обнаружения алмазов в кусках руды, крупность которой в 10 раз превышает размер алмаза.

В нейтронном сепараторе время облучения одной порции руды составляет от 4 до 10 секунд. Возникает важный вопрос – не приводит ли облучение быстрыми нейтронами в течение этого времени к изменению свойств алмаза, которое может быть сочтено за попытку

облагораживания алмаза. Для изучения влияния нейтронного излучения в сепараторе ММН специалистами НИГП АК «АЛРОСА» (ПАО) (г. Мирный) из продукции текущей добычи алмазов из трубок Мир, Айхал, Удачная отобрана коллекция алмазов, которая была облучена пучками нейтронов 14.1 МэВ. Оптико-спектроскопические исследования кристаллов были выполнены в НИГП АК «АЛРОСА» (ПАО) до и после облучения. Была также проконтролирована наведенная радиационная активность при облучении образцов.

2. Оборудование и методики работ

Облучение кристаллов алмазов выполнено портативным нейтронным генератором ИНГ-27 со встроенным 9-пиксельным альфа-детектором. Портативный нейтронный генератор ИНГ-27 производства ФГУП ВНИИА им. Н.Л.Духова создает нейтроны с энергией 14.1 МэВ. Его габаритные размеры 260x140x279 мм. Масса – 7.5 кг. Мечение нейтронов осуществляется кремниевым альфа-детектором, состоящим из 9 ячеек размером 10x10 мм, которые объединены в матрицу 3x3. Интенсивность нейтронного пучка составляла $I = 3.2 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$.

Для контроля радиационной активности использован широкодиапазонный дозиметр ДРГ-01Т1.

2.1 Визуальное минералогическое описание кристаллов

Минералогическое описание каждого кристалла коллекции до облучения выполнено под биноклем Leica Wild M420. Для возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) при характеристике цвета свечения использован лазер АИЛ – 3 ($\lambda = 337 \text{ нм}$). Фотографирование кристаллов выполнено с использованием биноклярного микроскопа Leica M205 с высокочувствительной цифровой видеокамерой Leica DFC 495.

Исследование свойств кристалла до облучения включало морфологическую характеристику и описание его физиографических признаков: агрегатное состояние, сохранность, характер скола, трещиноватость, скульптуры поверхности, включения, окраска, визуальная оценка цвета фотолюминесценции, наличие ожелезнения, пятен пигментации. Морфологическая характеристика содержит определение разновидности алмаза по классификации Ю.Л.Орлова и сведения о морфологическом типе кристалла по системе минералогического описания алмазов в АК «АЛРОСА» (ПАО).

Визуальное изучение кристаллов после облучения было направлено на выявление наличия признаков радиационного облучения, а именно на выявление наведенных сине-зеленых, желто-

коричневых оттенков в окраске, изменения прозрачности кристаллов, выявлении радиационных двориков вокруг включений минералов в алмазах.

2.2 ИК-спектроскопия

Спектроскопические исследования алмазов до и после нейтронного проводились на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 (Bruker) в комплексе с ИК-микроскопом Hyperion 2000. Диапазон измерений: $400\text{--}5500\text{ см}^{-1}$. Выполнена съёмка интегральных (со всего объёма кристалла) спектров. Нормирование спектров осуществлялось по поглощению в двухфононной области [4,5].

В результате радиационного облучения в решетке алмаза могут возникать вакансии и междоузельные атомы, причем по оптическим переходам в алмазе трудно отличить вакансию от междоузлия. Такие нарушения в решетке природного алмаза сопровождаются появлением дипольного момента и полосами ИК-поглощения $1332, 1190, 1065, 1010\text{ см}^{-1}$, независимо от концентрации азота [6]. Предположительно, к междоузельному углероду также относятся полосы поглощения на 1550 и 1525 см^{-1} . Необходимо, однако, отметить, что вакансии и междоузельные атомы в алмазе могут появляться также и в результате пластической деформации, возникающей при росте кристаллов или в постростовой период в мантийных условиях. В спектрах ИК-поглощения природных алмазов со следами пластической деформации часто наблюдаются системы полос поглощения в области $4060\text{--}6200\text{ см}^{-1}$ («amber centre»), а в спектрах ФЛ и КЛ – с НФЛ на $490,7\text{ нм}$ [4].

В результате радиационного облучения могут также образовываться как азотно-вакансионные дефекты (ЗН, НЗ, Н4, 575 нм , 637 нм и др.), так и междоузельный азот, концентрация которого оценивается по полосе поглощения на 1450 см^{-1} . Около 98% природных алмазов имеют значимые концентрации азота, что определяет многие физические свойства алмазов [7-8]. К настоящему времени в алмазе известно несколько десятков различных азотных и связанных с ними центров. К основным дефектам обычно относят С-, А-, В1- и В2-центры, обладающие характерными спектрами ИК-поглощения [9]. Установлено, что С-центр – это одиночный замещающий атом азота в алмазной решётке, А-центр состоит из двух атомов азота в соседних узлах решётки [10]. Центр В1 представляет собой агрегат из четырёх атомов азота и вакансии, а В2 (platelets) – пластинчатые обособления интерстициальных атомов углерода по $\{100\}$, содержащие примесь неструктурного азота [11]. В ИК-области С-центр вызывает систему полос поглощения $1130, 1332, 1344\text{ см}^{-1}$; А-центры имеют в однофононной области ИК-спектров поглощения систему полос $480, 1100, 1215$ и 1282 см^{-1} ; В-центр определяет систему полос поглощения $1010, 1100, 1175, 1332\text{ см}^{-1}$.

Содержание В2-дефектов определяется по коэффициенту поглощения полосы в диапазоне 1358–1380 см⁻¹. Под действием радиационного облучения могут образовываться вакансии, которые затем образуют с С-, А- и В1-центрами азотно-вакансионные дефекты.

В ходе анализа особенностей спектров ИК-поглощения алмазов до и после облучения быстрыми мечеными нейтронами с энергией 14,1 МэВ основное внимание акцентировано на выявлении полос, ответственных за возникновение новых вакансионных, азотно-вакансионных дефектов и «amber» центров.

2.3 Изучение спектров фотолюминесценции

Съемка спектров фотолюминесценции кристаллов алмазов до и после облучения выполнена КР-микроскопом InVia (фирма Renishaw, Великобритания). Все спектры были сняты при температуре жидкого азота ($T = 77$ К). Источник возбуждения – лазер КР – микроскопа, $\lambda = 325$ нм, мощность 20 мВт. Использовалась отражательная голографическая дифракционная решетка 2400 лин/мм, измеряемый спектральный диапазон при возбуждающем излучении 325 нм составляет 326 ÷ 740 нм. УФ объектив Thorlabs 15x, числовая апертура 0.32, рабочее расстояние 8.5 мм. Приёмником излучения служит Пельтье-охлаждаемая CCD-матрица 1024×256, размер пикселя 26 мкм, спектральное разрешение, не хуже 0.5 см⁻¹ в видимом диапазоне (при использовании соответствующих комбинаций источников света, объективов и решеток), воспроизводимость не хуже 0.1 см⁻¹. На всех снятых спектрах ФЛ присутствуют линии комбинационного рассеяния алмаза первого (339.7 нм) и второго (355.8 нм) порядка, а также их дифракционные повторения. Кроме того, на некоторых спектрах присутствуют высокие узкие (0.05 нм) паразитные пики, обусловленные срабатыванием матричного CCD-приемника при случайном воздействии космических лучей.

Для каждого кристалла съемка спектров фотолюминесценции выполнена в нескольких точках поверхности. Такой подход реализован из-за известного явления неоднородного распределения центров фотолюминесценции в объеме природных кристаллов. Реальный кристалл алмаза является неоднородным, с зональным, зонально-секториальным распределением структурных, примесных оптически-активных центров по объёму. Явно этот факт редко учитывается и во многих работ по изучению влияния воздействия разных видов жесткого излучения на оптико-спектроскопические свойства алмазов неясно, что измерения выполнены в одних и тех же локальных областях.

При сравнительном анализе спектров фотолюминесценции алмазов до и после нейтронного облучения были изучены наличие, интенсивность, воспроизводимость полос,

перепроверены возможные методические причины наблюдаемых изменений. Основное внимание акцентировано на выявлении известных из каталогов и опубликованных работ полос фотолюминесценции, появляющихся после искусственного радиационного облучения алмазов, а также анализе интенсивности известных и распространённых в природных алмазах полос, связанных с азотно-вакансионными оптически-активными центрами.

Необходимо отметить, что в настоящее время нам неизвестны данные о характере возможных радиационных повреждений в кристалле алмаза, вызываемых моноэнергетическими быстрыми нейтронами с энергией 14.1 МэВ. В работе [6] изучалось воздействие реакторных надтепловых нейтронов (0.5÷3 МэВ) на атомы углерода в алмазе. Было показано, что такие нейтроны могут порождать, так называемые, клинья смещения – частично аморфизированные области, содержащие до 10^4 атомов. Внутренняя часть этих клиньев (или кластеров) обогащена вакансиями, а наружная – межузельными атомами углерода. Можно предположить, что в результате радиационного воздействия нейтронами с энергией 14.1 МэВ, может возникнуть дерево кластеров, по типу цепной реакции, поскольку при лобовом столкновении энергия выбиваемого атома углерода может достигать 2 МэВ. В этом случае в некоторых участках кристалла локальная концентрация дефектов в объёме порядка нескольких десятков кубических микрон может достигнуть значений, необходимых для проявления их в спектре ФЛ, несмотря на низкие значения плотности интегрального потока нейтронов $\approx 10^7$ нейтрон \times см $^{-2}$ по сравнению с поверхностной плотностью узлов квадратной сетки 3.14×10^{11} см $^{-2}$, соответствующей концентрации в 1 ppm в алмазной решетке, равной 1.76×10^{17} см $^{-3}$.

При измерениях ИК-поглощения в алмазе, концентрация поглощающих центров усредняется по пути следования измерительного луча через весь кристалл и, вследствие этого, вклад в поглощение возникающих радиационных центров будет пропорционален их средней концентрации в объёме кристалла, т.е. может оказаться малозаметным. В связи с этим, ИК-спектроскопия была дополнена высокочувствительной микроспектроскопией фотолюминесценции при температуре жидкого азота.

3. Минералогические характеристики алмазов.

В коллекции для эксперимента по нейтронному облучению алмазов находились кристаллы из продукции текущей добычи месторождений трубок Мир, Айхал и Удачная. Объем коллекции – 90 кристаллов из которых 52 кристалла – из трубки Мир и по 19 алмазов из трубок

Айхал и Удачная. Кристаллы выбранных месторождений существенно различаются по морфологии, физическим свойствам. Представление о внешнем облике алмазов дают Рис. 3.1-3.3.



Рис. 3.1 Облик алмазов трубки Мир



Рис. 3.2 Облик алмазов трубки Айхал.

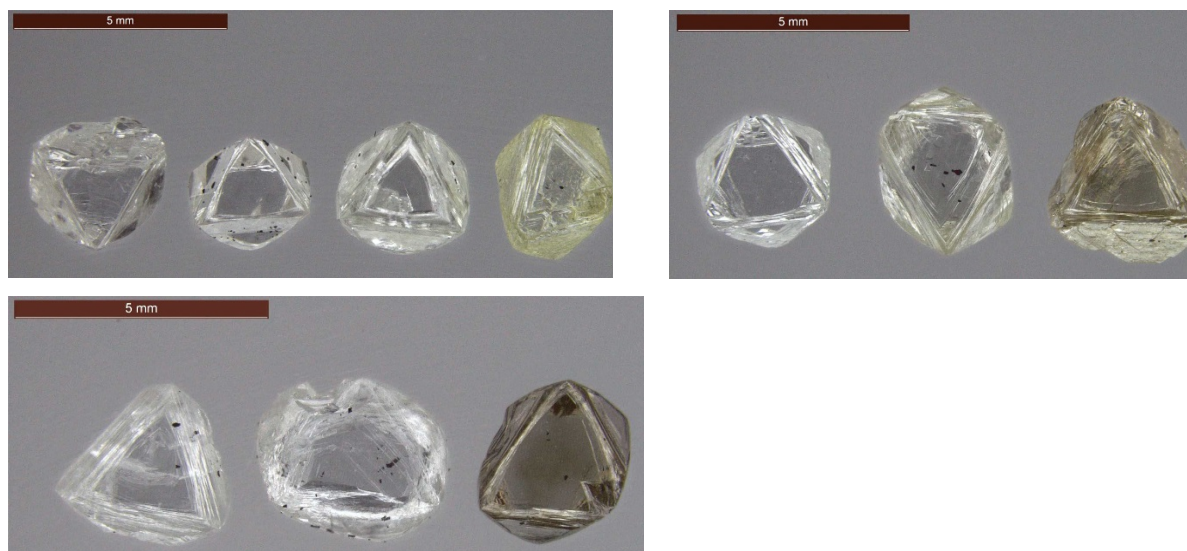


Рис 3.3 Облик алмазов трубки Удачная.

Для проведения эксперимента по облучению выбраны кристаллы хорошей сохранности. В выборке алмазов каждого месторождения не более 2-4 кристаллов с оцениваемой потерей первоначального объёма более 30%. На сколах повреждённых кристаллов отмечены природные протемагматические поверхности, а также механического и явно техногенного характера сколовые поверхности.

4. Проведение измерений

Коллекция алмазов 90 шт. была разделена на 6 партий по 15 кристаллов. В каждой партии находились алмазы трубок Мир, Удачная, Айхал. При облучении все 6 партий были загружены в общую сборку, из которой по прошествии определенного времени вынималось по одной партии. Время облучения партии варьировалось от 4 сек до 32 мин. При работе нейтронного сепаратора время облучения лотка с кимберлитом составляет от 4 до 10 сек.

Образцы алмазов устанавливались на расстоянии 43 см от мишени нейтронного генератора. Интенсивность нейтронного пучка при облучении составляла $I = 3.2 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$.

В Таблице 4.1 суммированы условия облучения и приведены значения флюенса и дозы облучения, получаемой каждой партией алмазов.

Таблица 4.1 Условия облучения алмазов.

Параметр	Номер партии					
	1	2	3	4	5	6
Количество кристаллов	17	15	14	14	15	15
Время экспозиции	4 сек	2 мин	4 мин	8 мин	16 мин	32 мин
Плотность интегрального потока (флюенс) нейтронов за время экспозиции, нейтрон/см ²	5.51×10^3	1.65×10^5	3.31×10^5	6.61×10^5	1.32×10^6	2.64×10^6
Интегральная плотность энергии облучения за время экспозиции, эВ/см ²	7.75×10^{10}	2.32×10^{12}	4.64×10^{12}	9.29×10^{12}	1.86×10^{13}	3.71×10^{13}
Количество кристаллов с изменениями окраски, цвета и др. визуальных свойств.	0	0	0	0	0	0
Количество кристаллов с изменениями в спектрах ИК-поглощения после облучения	0	0	0	0	0	0
Количество кристаллов с изменениями в спектрах ФЛ после облучения	0	0	1	1	2	3

5. Обсуждение результатов и выводы

Как видно из результатов, приведенных в Таблице 4.1, плотность интегрального потока (флюенс) нейтронов за время экспозиции менялась от $\Phi = 5.51 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$ до $\Phi = 2.64 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$. Соответственно, интегральная плотность энергии за время облучения не превышала $E = 3.71 \times 10^{13} \text{ эВ см}^{-2}$. При реальной работе нейтронного сепаратора время облучения не превышает 10 сек, поэтому алмаз не может получить плотность энергии, большую $E = 2 \times 10^{11} \text{ эВ см}^{-2}$. В других измерениях было получено, что порог плотности энергии для изменений в алмазе $\sim 10^{16} \text{ эВ см}^{-2}$ [6].

В результате оптико-спектроскопических исследований были получены следующие выводы:

1. Окраска, прозрачность, цвет и интенсивность фотолюминесценции кристаллов коллекции до и после нейтронного облучения для всех времен экспозиции не имеют визуально заметных признаков изменения.

2. Сравнение спектров ИК-поглощения алмазов до и после нейтронного облучения для всех времен экспозиции не выявило возникновения и трансформации собственных и примесных дефектов структуры алмазов, в том числе радиационных дефектов в алмазах из трубок Мир, Айхал, Удачная с различными содержаниями концентрации примеси азота. «Amber»- центры присутствуют только в кристаллах с коричневой окраской, их интенсивность поглощения после облучения не меняется.

3. На подавляющем большинстве алмазов не установлено каких-либо изменений в спектральных характеристиках фотолюминесценции. Однако, в спектрах фотолюминесценции 7 кристаллов из 90 после облучения быстрыми нейтронами выявлены малоинтенсивные, но отсутствовавшие до облучения линии 526.3 и 536 нм, отмечен сдвиг бесструктурной полосы с максимумом на 530 нм, наблюдается увеличение интенсивности свечения полос N3-центров и NV-центров (637 нм) относительно интенсивности нуль-фононной линии N3-центра. Количество кристаллов в разных категориях доз облучения, в которых были зафиксированы изменения в спектрах фотолюминесценции, представлены в нижней строке Таблицы 4.1.

Важно отметить, что у кристаллов, облученных менее 2 мин, никаких изменений в спектрах фотолюминесценции не зафиксировано.

Измерения наведенной радиационной активности дозиметром ДРГ-01Т показали, что при радиационном фоне в помещении в 12 мкр/ч, мощность дозы коллекции до облучения составляла 13 мкр/ч, а после облучения – 12 мкр/ч. То есть, в пределах точности измерений никакой наведенной активности после облучения коллекции алмазов в течение 32 минут обнаружено не было.

Таким образом можно сделать вывод, что облучение быстрыми нейтронами при интегральных плотностей энергии облучения, меньших 2.32×10^{12} эВ/см², не вызывает изменений ни в визуальных свойствах алмазов, ни в спектрах ИК-поглощения, ни в спектрах фотолюминесценции. Это означает, что использование нейтронных сепараторов на быстрых нейтронах для обогащения кимберлитовой руды не влияет на свойства обнаруженных алмазов.

6. Благодарности

Авторы выражают благодарность руководству АК «АЛРОСА» (ПАО) И.В.Соболеву, А.С.Чаадаеву, Б.С.Помазанскому - за организацию и проведение испытаний, инновационному фонду «Сколково» и С.А.Журбе за поддержку проекта по созданию сепаратора для обогащения кимберлита методом меченых нейтронов, сотрудникам ООО «Диамант» В.М.Быстрицкому, П.П.Реунову, А.Б.Садовскому, О.Г.Тарасову за помощь в проведении испытаний.

Литература

1. Никитин Г.М., Чаадаев А.С., Соболев И.В. Разработка инновационных технологий добычи и обогащения алмазов в АК "АЛРОСА" (ПАО). Всероссийский экономический журнал ЭКО, СО РАН, №12, 2012, стр.24-27. <http://ecotrends.ru/archive/79-edition-12/1467-2012-09-11-06-32-30>.
2. V.Alexakhin et al., Detection of Diamonds in Kimberlite by the Tagged Neutron Method, Nuclear Instruments and Methods A785 (2015) 9.
3. V.M.Bystritsky et al., Application of Tagged Neutrons Method for Diamonds Detection in Kimberlite, Proc. Int. Conf. on Neutron Interaction with Nuclei, ISINN-16, Dubna, 2016.
4. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А., Налётов А.М., Непша В.И. Природные и синтетические алмазы. М., Наука, 1986, 222 с.
5. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: A data handbook // Springer Berlin Heidelberg. 2001. P. 502.
6. Винс В.Г. Оптически активные дефекты в алмазе – закономерности образования и взаимной трансформации/Дисс. докт. физ.-мат. наук, Барнаул, 2011, 252 с.
7. Boyd S.R., Matthey D.P., Pillinger C.T., Milledge H.J., Mendelsohn M., Seal M. Multiple growth events during diamond genesis: an integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stones // Earth Planet. Sci. Lett., 1987, v. 86, p. 341–353.
8. Taylor W.R., Jaques A.L., Ridd M. Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australasian diamonds: time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds // Amer. Miner., 1990, v. 75, p. 1290–1310.
9. Davies G. Nature 228 (1970) 758.
10. Соболев Е.В., Лисойван В.И. О природе свойств алмазов промежуточного типа // Докл. АН СССР, 1972, т. 204 (1), с. 88–91.
11. Fallon P.J., Brown L.M., Barry J.C., Bruley J. Nitrogen determination and characterization in natural diamond platelets // Phil. Mag., 1995, v. 72, № 1, p. 21-