# ЯДЕРНО--ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

# ЯДЕРНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

НОВОСИБИРСК · 1976

#### УДК 550.835

В сборнике приводятся результати исследований по разработке и применению некоторых методов анализа проб горных пород, вод и нефтей: нейтронно-активационного на основе использования излучения ядерного реактора и применения полупроводниковой спектрометрии – для анализа на золото, тантал, гафний, цирконий и некоторне другие микрозлементы; нейтронно-активационного на основе использования ампульных нейтронных источников и полевой гамма-спектрометрической установки – для определения алюминия, кремния, натрия в керне; атомно-абсорбционного – для анализа на золото, серебро и некоторне другие элементы. Рассматриваются возможности математической обработки данных гамма – спектрометрии на ЭВМ.

В сборнике такие приводятся результать нейтронных исследований на моделях сквании и скванинах с использованием ампульных источников нейтронов и нейтронных генераторов.

Ответственный редактор академик В.А. Кузнецов

Печатается по решению секции минералогии, петрографии, геохимии и знодогенных рудних местороддений Ученого Совета Института геологии и геофизики СО АН СССР С Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1976г.

# ТЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРЕДСТАВИТЕЛЬНОСТИ АНАЛИЗА ПОРОД И РУД

С развитием новых методов анализа существенно возрастают возможности повышения эффективности геологических исследований. Вооружение аналитической базы геологии всё более прецизионной аппаратурой расширяет круг решаемых задач поисково-оценочного, генетического и прогнозного характера. Особенно следует важность дистанционного определения ядерно-физическими методами все более широкого спектра элементов при аэро- и наземных съемках, буровых и подземных горных работах. Разнообразие методов определения химического состава пород и руд подразумевает формулировку принципов, облегчающих выбор оптимальных аналитических средств для разных геологических задач. Рассмотрению геохимических критериев такого выбора и посвящено настоящее сообщение. Мы исходим из аналитических возможностей методов, заявленных в заслуживающей доверия литературе, и концентрируем внимание лишь на обосновании целесообразности привлечения одних, а не других методов только из соображений их представительности для разных целей в зависимости от геохимических свойств элементов и особенностей их распределения в природных объектах. Не имея возможности рассмотреть множество частных задач, относящихся к отдельным элементам и узким научным направлениям, требующим специальных приемов, подразделим в первом приближении цели исследования ве цественного состава геологических преобразований на три основные группы, требующие существенных различий в методическом к ним подходе. К первой группе отнесены общенаучные задачи выявления или уточнения принципиальных особенностей состава и генезиса пород, руд и отдельных минералов. Эта категория задач требует наиболее точных и воспроизводимых количественных определений всех компонентов, интересующих исследователя. Удовлетворитель ные результаты эдесь могут быть достигнуты только при точном выявлении наиболее низких, иногда даже более низких, чем кларковые, содержаний элементов. Как правило, подобные исследова ния ведутся на малых пробах и не только в силу часто крайне ограниченных количеств исследуемого вещества, но и главным обра -

зом в виду наибольшей однородности именно малых его объектов, лучше контролируемых микроскопически. С этой эсобенностью геохимической группы задач связана целесообразность их решения на малых навесках, порядка 0, I-IO г, с помощью наиболее чувстви – тельной аппаратуры при обязательном систематическом ее эталонировании на внутренних и внешних, в т.ч. международных стандартах.

Вторая группа задач, назовем ее поисковой, связана с непосредственным выявлением месторождений самых различных полезных ископаемых геохимическими методами. В этом случае объектами ис следований служат пробы большего веса, порядка IO-IOO г. рыхлых отложений и коренных пород. При поисках нас интересуют разного рода, но чаще всего положительные геохимические аномалии с со держаниями искомых элементов в интервале между таковыми в породах-концентраторах и рудах. Породами-концентраторами в данном случае называются те, в которых сконцентрированы наибольшие содержания интересующих поисковых элементов. Для олова, бора, лития. бериллия и тантала, например, концентраторами служат глинистые сланцы и развитые в них гранитоидные массивы, особенно в своих апикальных частях. Для никеля породами-концентраторами служат базиты и гипербазиты. К полям распространения пород-концентраторов в большинстве случаев и приурочиваются рудные месторождения, контролируемые разного рода структурами. Они сопровождаются зонами измененных пород с фиксируемой геохимическим опробованием высокой неравномерностью распределения рудообразующих металлов. Поисковые задачи таким образом сводят эндо- и экзогенных ореольных зон перераспределения металлов. Методы анализа большого количества проб должны обеспечивать экс прессное полуколичественное определение содержаний искомых элементов и их индикаторных спутников. Для разных элементов интервал интересующих нас в этом случае содержаний варьирует от од -

ного до трех порядков и будучи на столько же выше кларкового уровня обязательно должен учитываться при выборе метода анализа.

Таким образом, для поисковых целей чувствительность определения большинства элементов в пробах может примерно от одного до трех порядков быть слабее, чем при решении генетических вопросов.

Наконец, третья важная группа задач, решаемых с помощью анализов, сводится к сценке состава и качества минерального

сырья и решается при поисково разведочных работах, проводимых также при эксплуатации месторождений. В этом случае приобретает значение не только установление содержаний в рудах всех компонентов, включая вредные примеси, осложняние технологию обога щения, но и форм нахождения в минералах. Отсюда и методы анализа руд при их оценке должен обеспечить с одной стороны определение средних содержаний больших групп элементов с достаточной представительностью, с другой - внявить характер их химических связей. Из всего сказанного ясно, насколько выбор метода анализа природных объектов определяется целью исследования. Однако, выбирая метод, исходя из его чувствительности, воспроизводимости, производительности и других характеристик, отвечающих задачам исследования, мы должны так же исходить из особенностей нахождения в изучаемых объектах химических элементов. При этом наибольшее значение имеет абсолютная их распространенность и равномерность распределения. Для выбора метода существенно знать не усредненные содержания элементов для земной коры, а реальный их интервал от пород наиболее им обедненных до наиболее обогащенных и, наконец, степень относительной его концентрации в рудах. На табл. I нами сопоставлены давные о порядках наименьших и наибольших средних содержаний элементов в одном из главных по распространенности типов горных пород - гранитоидах, базальтоидах, гипербазитах, сланцевых и карбонатных толцах. Количество черточек над индексом элементов в таблице означает число порядков, на которое его содержания в породах-концентраторах выше, чем в породах наиболее им бедных. Вдоль горизонтальной оси показано, на сколько порядков выше минеральные промышленные содержания элементов в рудах сравнительно с содержаниями в породах-концентраторах. Кроме того, в таблице выделены рассеянные элементы, резко преобладающая часть атомов которых изморфно входит в состав минералов других элементов. Концентрации остальных столь же мало распространенных элементов в природе распределены значительно более неравномерно. Наряду с крайне обедненными ими породами встречаются локально очень высокие их концентрации в рудных месторождениях, резко превышающие пока занный в таблице уровень их минимальных промытленных содержа ний. К числу наиболее высококонцентрируемых редких элементов принадлежат золото, висмут, ртуть, теллур, сурьма и другие.



Отсюда и существенное различие способов опробования и анализов рассеянных и высококонцентрируемых элементов, абсолютная час -тота встречаемости которых в природе одних порядков. Даже при высоких, рудных содержаниях рассеянных элементов представительны сравнительно малые навески их проб, тогда как правильное представление о средних содержаниях высококонцентрируемых элементов в рудах могут дать только крупные пробы и сравнительно крупные непосредственно анализируемые навески. Кларковые же содержания редких элементов в однородных породах могут быть достоверно устанавливаемы из малых навэсок, в пределах 0, I-I г, поскольку уменьшение концентрации их до кларкового уровня сопровождается понижением дисперсии распределения и коэффициентов вариации.

Выбор оптимального метода определения содержаний элемента в пробах, в зависимости от характера поставленной исследователем задачи, облегчает табл. 2. В ней учтены особенности методов, требующие определенные навески, и необходимая для разных целей их чувствительность. Разумеется, в зависимости от набора анализириемых элементов приходится не только выбирать, но и комплексировать методы, предпочитая при этом наиболее из них простые, экспрессние, экономичние и универсальные. Вместе с тем данные таб лиц I и 2 должны предостеречь от нецелесообразного применения высокочувствительных методов для решения тех задач, которые требуют больших исходных навесок. Так, например, исключительно пр цизионный и совершенно незаменимый для решения генетических задач на кларковом уровне нейтронно-активационный анализ золота с радиохимическим разделением, позволяющий устанавливать 1011 г/г золота непригоден для оценки руд с неравномерным распределением. благородного металла в силу использования очень малых навесок (порядка IOO-мг). Этот метод неизбежно даст в каждом случае не закономерно, но всегда значительно заниженные результаты по рудам. Как показывают опыт и расчетные данные, при измельчении и перемешивании вещества рудных проб гомогенное распределение золота в отквартовываемых навесках не достигается. В данном случае использование пробирным методом нескольких сот граммов навесок, соответственно, в тысячи раз более представидельно.

Таблицы I и 2, приводимые для облегчения выбора метода анализа геологических объектов не снимают важного вопроса о геохимически более обоснованном количественном определении предста-

#### Габлица 2

# Оптимальная применимость методов обнаружения химических

#### элементов в геологических объектах

Цели		Атомная аюсорбция	Нейтронная активация (инструменталь но)	Нейтронная активация с радиохимией	Эмисси©нный спектральный анализ	Химические методы	Пламенная фотометрия
Генетические геохимические	исследования	Ag, Al, Ba, Be,Cd,Cr,Cs, Cu,Ca, Fe,Ga, I,K,Li,Mg,Mn, Mo,Na,Ni,Pb, Rb,Si,Sr,Ti, Tl, Zn	Co,Cr,Eu,Fe, Hf,La,Na,Rb, Sb,Ta,Tb,Th, U,Yb,Zn	As,Au,Br,Cd, Ce,Cl,Co,Hg, Ir,Os,Pd,Pr, Pt,Re,Rh,Ru, Sm,Se,Sr,Th	B,Ba,Ge,Zn	Al,Ca,F,Fe, Mg,Mn,P,Si, Th,Ti,U,V,W	Ba,Cs,Dy,Fr Ga,Gd,Ho,In, Eu,K,La,Li, Na,Nb,Rb,Sr, Tb,Tl,Tm,Y
Поиски место- рождений		Au, Be, Bi, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Ho, I, In, K, Li, Mg, Na, Ni, Pt, Rb, Rh, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Te, Ti, Tl, V, W	Au,Co,Cr,Cs, Eu,Fe,Hf,La, Na,Rb,Sb,Ta, Tb,Th,Yb,Zn,	Pr,Re,Sm	Ag,As,B,Ba, Be,Bi,Cd,Ce, Co,Cr,Cu,Ge, Hg,In,La,Lu, Mo,Nb,Pb,Pd, Sn,Sr,Ti,V,Y, Yb,Zn,Tr	Al,Ca,F,Fe, Mg,P,Th,V	Cs,Dy,Gd,K Li,Nb,Pt,Rb Sm,Te,Ti,Tl, W

# Продолжение таблицы 2

Оценка руд и подсчет запасов	Cs,Dy,Er,Eu, Ga,Gd,Ge,Ho, I,K,Li,Na,Rb Sm,Y	Cs,Hf,La,Na Rb,Sb,Tb	B,Cd,Ce,Ge, Jn,La,Pb,Sr, Zn,Zr	Ag,Al,As,Au, Ba,Be,Bi,Ca, Ce,Co,Cr,Cu, F,Fe,Hg,Ir, K,Mg,Mo,Nb,Os P,Pb,Pd,Pt, Re,Rh,Ru,S,Sb Se,Si,Sn,Ta, Te,Th,Ti,U, V,W,Zn,Zr	Gd,K,Li,Na, Nb,Pr,Rb,Rh, Te,Tl

вительного веса исходных проб и анализируемых навесок, чем по известной формуле Q = kd<sup>2</sup>. Эта проблема заслуживает специального рассмотрения. Здесь же остается отметить, что развитие новых более чувствительных и экспрессных методов анализа, а в какой-то степени и снижение кондиций на разные виды минерального сырья, должно будет всякий раз вносить коррективы в табл. 2. Однако, это не означает автоматического исключения из практики традиционных методов различного рода химического анализа, незаменимого не только для решения отмеченных задач, но и для выяснения форм нахождения элементов в породах и условий их извлечения.

#### В.А. Бобров, В.А.Злобин, Л.К. Павлова, В.А. Пономарчук

# многоэлементный инструментальный нейтронно-активационный анализ минералов из золоторудных месторождений.

При изучении условий формирования золоторудной минерализации и её геохимических индикаторов возникает необходимость в достаточно представительных, чувствительных и экспрессных анализах, с одной стороны, на золото, а с другой – на его элементы-спутники. По существующим методикам, как известно, эти анализы проводнтся раздельно. При этом вследствие весьма неравномерного распределения золота и его слабой способности к диспергированию при измельчении проб возникают значительные трудности при обработке результатов и их сопоставлении. Кроме того, практика геохимических исследований требует привлечения для геохимического сбсуждения всё нового круга элементов, определение которых традиционными методами затруднено.

Решить поставленные задачи и преодолеть названные трудности в некоторой мере позволяет многокомпонентный инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), который возможно выполнять без разрушения анализируемого минерала и нарушения существующих в нем связей между элементами. Сохранность материала обеспечивает неоднократный контроль измерений и позволяет в принципе привлекать для анализа другие методы. Однако ИНАА имеет ряд ограничений, связанных с высокой степенью активации мещающих элементов. Это приводит к поискам для ИНАА объектов с "чистой" матрицей, содержащей минимальное количество породообразующих элементов. Из них наибольший интерес представляют минералы простого состава, имеющие широкое распространение на многих месторождениях.

К числу таких минералов на золоторудных месторождениях относится кварц, который ранее использовался как объект исследования ИНАА [I]. В настоящей работе помимо кварца исследовались минералы сульфидной группы, в частности пирит, который имеет такое же широкое распространение на золоторудных месторождениях, как кварц. Дополнительно проверена возможность определения кон – центраций золота в ряде силикатных и алюмосиликатных минералах, а также в кальците и магнетите.

#### Многоэлементный инструментальный нейтронно-активационный

анализ жильного кварца. Для исследований выбраны золотоносные кварцы из месторождений различных районов. Анализу, подвергались образцы жильного кварца без видимых выделений самородного золота. От этих образцов откалывались пробы весом около I г. Облучение их проводилось интегральным потоком нейтронов величиной 2°10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup>. Измерение активированных проб осуществлялось на следующей аппаратуре: германий-литиевый детектор ДГДК-20, предусилитель СА-N -270, усилитель МАР-II, венгерский анализатор NTA-5I2. Кроме этого использовался усилитель МАР-4I и анализатор "Дидак-4000". Разрешение составляло не более 4,2 кэВ по линии I332,5 кэВ (<sup>60</sup>Со).

Предназначенные для анализа образцы кварца упаковывались в фольгу из алюминия. После облучения поверхность минерала очищалась травлением в концентрированной азотной кислоте, и после промывки в дистиллированной воде пробы переупаковывались в неактивированную фольгу.

Из-за отсутствия отечественного и зарубежного стандарта по составу, аналогичному кварцу, а также стандарта с золотом, были приготовлены растворы, содержащие золото, мышьяк, сурьму и ртуть. Растворы запаивались в кварцевые ампулы (диаметр 3 мм, высота 3 см). Таких ампул с эталонными растворами для каждого элемента было заготовлено по 50 штук. Специально проведенные эксперименты показали, что содержание названных элементов в эталонных растворах на несколько порядков превышает их содержание в кварцевой ампуле. Для отбраковки некачественого спая на концах кварцевых ампул и для сравнения эталонов между собой ампулы с раствором каждого элемента упаковывались в один алюминиевый пенал, облучались слабой дозой нейтронов (IO<sup>I5</sup> : IO<sup>I6</sup> н/см<sup>2</sup>) и измерялись. Преимуществом подобных эталонов является неизменность концентрации в них элементов и возможность неоднократного их использования. Кроме этих эталонов вместе с образцами облучался стандарт ТВ-І BECOM IOO MT.

Схема выбора длительности "охлаждения" и измерения облученных кварцевых проб аналогична описываемой в работе [2]. Такая схема анализа при многокомпонентном инструментальном методе обусловлена следующими соображениями. Зависимость (М) между чувствительностью определения анализируемого элемента и временем "охлаждения" пропорциональна выражению:

$$M \simeq \frac{S \cdot e^{-0,693^{t}/T}}{S_{1} e^{-0,693^{t}/T_{1}}}$$
(I),

где S — пловадь фотопика искомого элемента с гериодом полураспада да T ;  $S_{i}$  — компонента фона под фотопиком, обусловленная мешающим элементом с периодом полураспада  $T_{i}$ ; t — время от момента окончания облучения до момента начала измерения. (Случай, когда в определяемый фотопик какого-либо изотопа вносится вклад от мешающего изотопа, не рассматривается).

Исследуя выражение (I) легко установить, что среди всевозможных мешающих изотопов с периодом полураспада Т могут оказаться изотопыкак с большим периодом полураспада, чем у искомого элемента, так и с меньшим. Так как активность каждого изотопа изменяется от времени экспоненциально, то для каждого анализируемого изотопа определяется значение времени "охлаждения", при котором чувствительчость максимальна. Однако, в практике ИНАА одна проба подвергается не бслее 5-6 измерениям, несмотря на то, что коли чество выявившихся при этом элементов может достигать 20-30. Предельная чувствительность необходима как правило для небольшого круга элементов - в нашем случае для таких, как золото, мышьяк, сурьма, серебро. В соответствии с этим времена "охлаждения" проб выбраны следующим образом: первий цикл - 3-4 дня, второй - 7-I2 дней, третий - 1-3 месяца.

Выдержка проб кварца после облучения (интегральная доза –  $10^{17} \div 10^{18}$  н/см<sup>2</sup>) в 3-4 дня необходима для спада активности изотопов <sup>24</sup> Na и <sup>82</sup> Br. Элементы, которые возможно анализировать, указаны в табл. І.в разделе "первый цикл".

Второй дякл охлаждения в 7-12 дней выбран для получения оптимальных условий определения золота. Теоретические оценки, а также накопленный экспериментальный материал показывает, что для подавляющего количества проб горных пород, кроме отдельных мономинеральных фракций, чувствительность по золоту максимальна на 7-10-ый день после облучения. Элементы, которые возможно определять после этого времени охлаждения, указаны в таблице I в раз деле 2-й цикл. То обстоятельство, что некоторые элементы определяются как в первом, так и втором цикле, указывает на необходимость специального выбора для них времени схлаждения в зависимости от их собственной концентрации и концентрации других элементов.

# Табл. І

# Некоторые характеристики

элементов-примесей, обнаруженных в золотоносном кварце с использованием ИНАА.

Анализируемый элемент			Интерферирую реакция	Мешаю- щий	Ков- цен <b>т-</b>	Сред- няя	Порог обна-	
Изо- Топ	T	Е, кэВ, (выход, %)	Тип реакции	Вклад в ос- нов- ную, (%)	изо- топ	рация анали- зируе- мого эле- мента, г/г	квадр. ошиб- ка, % отн.	руже- ния, г/г
I	2	3	4	5	6	7	8	9
		Первый цикл	И					
24 <sub>Na</sub>	15 <b>,</b> ●5 <sup>4</sup>	1368,5(100)	27 <sub>Al(n,ot)</sub> 24 <sub>Na</sub>	1.10-2	124 <sub>Sb</sub> 134 <sub>Cs</sub>	4.10 <sup>-5</sup>	2,2	4 .10 <sup>-7</sup>
42 <sub>K</sub>	12 <b>,</b> 36 ч	1524,7 (20)	$\begin{array}{c} 42_{Ca(n,p)} & 42_{K} \\ 45_{Sc(n,\alpha)} & 42_{K} \end{array}$	1.10 <sup>-3</sup> 3.10 <sup>-3</sup>	152 <sub>Eu</sub>	5.10 <sup>-5</sup>	14,4	6 .10 <sup>-6</sup>
76 <sub>As</sub>	1,12 дн	657,0 (6,3)	<sup>76</sup> Se(n,p) <sup>76</sup> As	3.10-4	110mAg	5.10-6	19,48	1.10 <sup>-6</sup>
82 <sub>Br</sub>	1,47дн	698,3 (27)				3.10-7	64,0	2.10 <sup>-7</sup>

								предолжение І табл. І			
187 <sub>W</sub>	1,00 дн	479,5 (23)	187 <sub>Re(n,p)</sub>	187 <sub>W</sub>		131 <sub>Ba</sub> 181 <sub>Ef</sub>	1.10-6	17,0	1,10 <sup>-7</sup>		
140 <sub>La</sub>	1,68дн	1596,2 (96)	140 <sub>Ce(n,p)</sub>	140 <sub>La</sub>	1.10-3	235 <sub>U</sub>	4.10-7	12,0	3.10 <sup>-8</sup>		
153 <sub>Sm</sub>	1,96 дв	103,2 (28)	152 <sub>Eu(n,p)</sub>	153 <sub>Sm</sub>		153 <sub>Gd</sub>	7.10-7	6,3	3.10 <sup>-8</sup>		
198 <sub>Au</sub>	2,71 дн	411,8 (96)	<sup>198</sup> Hg(n,p)	198 <sub>Au</sub>		152 <sub>Eu</sub> 233 <sub>Pa</sub>	2 <b>.10<sup>6</sup></b>		5.10-10		

Второй цикл измерений, "охлаждение" - 7-12 дней

82 <sub>Br</sub>	1,47 дн	619,1 (43)	÷		110mAg			
					131 <sub>Ba</sub>			
140La	1,68 дн	308,7 (21)						
153 <sub>Sm</sub>	1,96 дњ	103,2 (28)						
198 <sub>Au</sub>	2,71 AH							
47 <sub>Ca</sub>	4,53 дн.	489,3 (5)	50 <sub>Ti(n,∝</sub> ) <sup>47</sup> Ca	4.10-1	147 <sub>Nd</sub> 59 <sub>Fe</sub>			
86 <sub>Rb</sub>	18, 66дн	1078,7 (8,3)				6.10-4	24,0	1.10-4

продолжение 2 табл. 1

147 <sub>Nd</sub>	11,02 дн	531,0 (12 <b>)</b> 91,1 (28)			153 <sub>Sm</sub> 175 <sub>Hr</sub>			
	Tp	етий цикл изм	ерений, "охлаждение"	- 1-3	месяца	-		
147 <sub>Nd</sub>	11,02 дн	531,0 (12)						
233 <sub>Pa</sub>	27,1 дн	311,8 (34)			160 <sub>ТЪ</sub> 169 <sub>ХЪ</sub>			
<sup>141</sup> Ce	32,51 дн	145,4 (48)			59 <sub>Fe</sub>	1.10 <sup>-7</sup>	3,0	4.10 <sup>-9</sup>
59 <sub>Fe</sub>	45,6 дн	1291,6 (44)	59 <sub>Co(n,p)</sub> 59 <sub>Fe</sub>	4.10-2	182 <sub>Ta</sub>	6.10-6	8,5	4.10 <sup>-7</sup>
169 <b>Y</b> D	31,83 дн	187,1 (20)				1.10 <sup>-10</sup>	37,0	5.10-11
181 <sub>Hf</sub>	42,45 дн				134 <sub>Cs</sub>	1.10 <sup>-5</sup>	8,0	8.10-7
124 <sub>Sb</sub>	60,9 дн	1691,0 (50 <b>)</b>				6.10-7	69,0	1.10 <sup>-7</sup>
160 <sub>00</sub>	72,1 дн	966,2 (28) 962,3 (13)			152 <sub>Eu</sub>			1.10 <sup>-8</sup>
182 <sub>Pa</sub>	111,2 дн	1231,0 (12) 1221,4 (28)				6 .10 <sup>-10</sup>	57,0	3.10-10

			1.				
46 <sub>Sc</sub>	83,89 <b>AH</b>	889,2 (100)	<sup>46</sup> Ti(n,p) <sup>46</sup> Sc	110m Ag	6.10-8	1,0	2.10 <sup>-9</sup>
153 <sub>Gd</sub>	242,0 дн	103,2 (22) 97,4 (32)		233 <sub>Pa</sub>			
110m <sub>Ag</sub>	255,0 <sub>ДН</sub>	657,7 (94)			7.10 <sup>-6</sup>	4,0	2.10 <sup>-7</sup>
134 <sub>Cs</sub>	2,05 <sub>r</sub>	795,8 (88)			1.10-4.	12,0	1.10 <sup>-8</sup>
60 <sub>Co</sub>	5,26r	1332,5 (100)			9.10 <sup>-8</sup>	3,0	1 .10 <sup>-9</sup>
152 <sub>Eu</sub>	12,7 r	1408,1 (23)			5.10 <sup>-9</sup>	16,0	1.10 <sup>-9</sup>

продолжение 3 табл. I

На рисунке I в соответствии с описанной схемой "охлаждения" для иллюстрации результатов измерения представлены спектры проон золотоносного кварца с одного из месторождений Енисейского кряжа: "А" – спектр после первого цикла охлаждения, "В" – спектр после второго цикла, "С" – спектр,иллюстрирующий набор элементов, которые определяются в третьем цикле охлаждения.

При ИНАА горных пород необходимо учитывать интерферирующие реакции, способные создать фотопик анализируемого изотопа из элементов, не имеющих отношения к определяемому. В таблице I приводятся наиболее значительные по вкладу реакции для каждого элемента. Подсчет производился на основе табличных данных [3] при учете максимально возможного содержания мешающих элементов в пробе.

Выбираемый для анализа фотопик определялся таким образом, чтобы:а) в его энергетической области отсутствовали мешающие гамма-линии, принадлежащие другим изотопам; б) обеспечивался минимальный фон под шиком, что по существу означает выбор более высокоэнергетических фотопиков в) максимальный выход гамма-квантов на распад. В случае кварцевых образцов для анализируемого круга элементов определены энергим гамма-квантов, которые указаны в таблице I. Здесь же указаны мещающие изотопы.

Подсчет концентраций осуществлялся путем сравнения спектров одновременно облученных в одном пенале проб, эталонов, а также стандарта ТВ-I. Тем не менее эталонов и стандарта недостаточно для всех изотопов, выявленных при измерениях. В этом случае подсчет концентраций элементов производился абсолютным методом, где в качестве мониторов использовались присутствующие эталонные элементы. Их период полураспада и функция активности подбирались максимально близкими к анализируемым элементам.

Следует отметить одно обстоятельство, на которое не обращалось внимания в литературе. При определении низких концентраций золота методом ИНАА имеются два мешающих долгоживущих изотопа <sup>233</sup>Pa и <sup>152</sup>Eu с энергиями и выходом гамма-квантов соответственно 415,8 (1,5%) кэВ и 411,1 (1,9%)кэВ, которые плохо разреша – ются аппаратурой от линии 411,8 кэВ изотопа <sup>198</sup>Au. Из-за существенного сечения активации по тепловым нейтронам фотопики этих элементов в большинстве случаев присутствуют в спектрах активированных проб при анализе горных пород. Учет вклада этих элементов в фотопик 411,8 кэВ, определяемый по спаду площади фотопика в



- Рис. І. Снектры пробы кварца с одного из золоторудных месторождений Енисейского кряжа.
  - "А" длительность "охлаждения" IOO часов, длительность измерения 5000 сек; "В" - то же - 45 дней и 6IOO сек; "С" - то же - 25 дней и 5COOO сек.

зависимости от времени "охлаждения" – трудоемкая процедура, особенно при массовом анализе. Гораздо прощевклад от <sup>152</sup>Е и оцени – вать по линии 443,9 кэВ с выходом 3% и вводить на неё поправку. Аналогично проводится оценка вклада изотопа <sup>233</sup>Ра по фотопику Е = 3II,8 кэВ с выходом 34 %.

В таблице I приведены также некоторые данные по ИНАА: концентрация элементов, удвоенная среднеквадратичная ошибка, чувствительность метода по данным элементам для конкретного образца, отобранного на золоторудном месторождении Южного Урала.

Методика определения золота в минералах сульфидной группы. Методика определения золота и сопутствующих компонентов в мономинеральных фракциях сульфидов (пирита) отличается от методики ИНАА кварцевых проб. Трудности связаны с наличием в анализирующих минералах высокой концентрации железа, за счет чего создается большое комптоновское распределение в низкоэнергетической области аппаратурного спектра. Это обстоятельство вносит некоторое ограничение на величину навески и дозу облучения. Взаимосвязь между ними выражается экспериментально полученной нами формулой:

 $mF = 2 \cdot 10^{16} (2),$ 

где т – навеска в граммах, F – максимальная доза облучения тепловыми нейтронами (H/см<sup>2</sup>). При этом достигаются наилучшие условия для измерения полезных сигналов. Для кварцев данная константа равна 5°10<sup>17</sup>.

Величина навески нераздробленного материала пирита составляла от 70 до 200 мг. Вследствие того, что в пирите мешающие элементы имеют большой период полураспада, определение золота про – водится сразу после доставки облученного материала с реактора, т.е. через 8-20 часов после облучения. При экспозиции I000 сек. порог обнаружения золота не ниже I0<sup>-6</sup>%.

На рисунке 2 представлены полные спектры облученных проб пиритов, отобранных с месторождений различных регионов. Из приведенных спектров видно, что помимо золота в пиритах данной коллекции количественно определяется мышьяк, кобальт, скандий и европий. Кроме того, как показывают приведенные исследования, методика позволяет определять в пиритах серебро и сурьму.

Помимо пирита инструментальным нейтронно-активационным методом можно анализировать другие минералы сульфидной группы (пир – ротин, халькопирит, сфалерит, галенит).



Рис. 2. Спектры проб пиритов: "А" – из золоторудного месторождения Ленского района, "В" и "С" – Южного Урала, время схлаждения" – 3 дня; "Д" – проба "В", время охлаждения –6 месяцев.

Анализ пирротина принципиально не отличается от анализа пирита. Меньшие содержания железа в халькопирите и меньший период полураспада меди по сравнению с железом создают лучшие методи – ческие условия для определения в этом минерале концентраций золота и сопутствующих элементов. В сфалерите и галените при наз – ванных условиях измерения чувствительность анализа на золото должна быть в связи с низкой степенью активации цинка и свинца выше: в сфалерите в 3 раза и галените – в IO раз. Содержание золота и пороги его обнаружения в минералах сульфидной группы приведены в таблице 2.

Инструментальный нейтронно-активационный анализ золота в мянералах аломосиликатного и силикатного состава в окислах и карбонатах. Описанная выше методика использовалась для определения золота в ряде мономинеральных фракций (табл.2). Как показывают экспериментальные и расчетные данные, определение содержаний золота возможно с меньшим порогом и более высокой чувствительностью в том случае, если в составе минералов мала концентрация кальция, железа и других элементов с большими сечениями активации и дли – тельным периодом полураспада. Пороги чувствительности и время экспозиции, при которых они определены для ряда минералов, приведены в таблице 2.

Для подтверждения результатов определения концентраций золота, установленных инструментальным нейтронно-активационным мето дом, проведено их сопоставление с данными спектрохимических и радиохимических определений, выполненных В.Г.Цимбалист и Р.Д.Мельниковой в лаборатории ядерно-геохимических методов ИГиГ СО АН СССР СССР (рис. 3,4). Это сопоставление показывает большое соответствие тех и других определений, особенно для ИНАА и радиохимического анализа (определение проводилось в одних и тех же навесках). Большие расхождения между результатами ИНАЛ и спектрохимических определений, причем первые из них систематически завышены. Тем не менее в том и другом случае тенденции в распределении золота одинаковые: чем больше концентрация золота по одному методу, тем она выше и по другому. Причины этих расхождений возможно заклю чаются в неполной идентичности проб, так как определения золота проводились по ИНАА из навесок 70-200 мг. а спектрохимические -- из навесок равных или более I г. На золоторудных месторождениях в проанализированных мономинеральных фракциях пирита, как

# Таблица 2

# Содержание золота и пороги его обнаружения в некоторых мономинеральных фракциях из золоторудных месторождений

Минерал	Эксповиция (сек)	Концентрация Ац (г/г)	Навоска (мг)	Опибка 26 (%)	Порог обнару- хения (мг/т)
Пирит Халькопирит	500 100	$3, 5.10^{-5}$ $3, 0.10^{-3}$	102,5	0,5	13,0
Пирротин	200	6,2.10-6	127,0	1,3	20,0
Оливин	1000	$1,8.10^{-7}$ 1,1.10 <sup>-7</sup>	19,2 194,0	4,7	100,0 4,0
епиноль Актинолит	1000 300	$1, 2 \cdot 10^{-7}$ 9, 1 \cdot 10^{-7}	153,4 66,2	6,0 3,1	6,0 20.0
Андрадит Диопсид	300 200	4,0.10 <sup>-8</sup> 1,1.10 <sup>-6</sup>	78,7	1,2	2,0
Волластонит Кальнит	300 300	$1,6.10^{-6}$	214,0	1,0	6,0
Кварц	1000	$2,5 \cdot 10^{-7}$	77,4	4,4 4,0	4,4 7,0



Рис. 3. График сопоставления результатов определения золота в пиритах инструментальным нейтронно-активационным методом и спектрохимическим.



Рис. 4. График сопоставления результатов определения золота в алюмосиликатных и силикатных минералах, окислах и карбонатах инструментальным нейтронно-активационным методом и радиохлмическим. установлено нами, распределение золота весьма неравномерно, и помимо тонко дисперсного золота в этом минерале присутствуют видимые под микроскопом микровключения самородного золота.

Таким образом, в результате выполненных исследований уста – новлена возможность широкого использования инструментального нейтронно-активационного анализа для решения ряда геохимических задач при изучении золоторудных месторождений. Прежде всего интерес представляет возможность экспрессных определений золота в целом ряде жильных и породообразующих минералов с достаточно высо – кой чувствительностью, возможность контроля этих определений по тем же самым пробам другими методами.

Широкие возможности инструментальный нейтронно-активационный анализ открывает для изучения элементов-спутников золота, установления геохимической идентичности и геохимического различия тех или или иных образований. Особенно перспективно использование ИНАА при изучении жильного кварца, в котором помимо золота количественно определяется ещё ряд элементов: серебро, мышьяк, сурьма, элементы редкоземельной группы – церий, лантан, самарий, неодим, европий, а также кобальт, железо, скандий, торий, натрий, руби – дий, бром, тантал, гафний.

Как видно из табляцы I, эти элементы определяются в кварце с весьма высокими чувствительностями, трудно достижимыми для других методов анализа. Помимо перечисленных элементов принципиально, судя по табличным данным {3}, возможно определять теллур, иридий, селен, хром, никель, титан, цинк, ртуть, цирконий и другие.

В связи с этим интересным является то, что в кварце золотоносных жил с месторождений различных регионов (УРАЛ ,Енисейский кряж) зафиксирован однотипный набор элементов ( табл. I, рис. I).

Широкий круг исследований с применением ИНАА возможно проводить и на иных минералах и прежде всего, как было сказано, – на минералах сульфидной группы, в частности пирите, который весьма распространен на золоторудных месторождениях. Выполненные исследования выявили, например, различные зависимости между золотом и мышьяком на золоторудных месторождениях различных регионов – – тенденцию к прямой пропорциональной зависимости между золотом и мышьяком в пиритах на месторождениях прожилково-вкрапленного типа в черносландевых толдах, находящихся на значительном удале-



Рис. 5. Зависимость в распределении золота и мышьяка в пиритах с золоторудного месторождения Ленского района и Южного Урала (2).

нии от зон интрузивного влияния и противоположные зависимости в ниритах на месторождениях того же типа в сколоинтрузивной зоне (рис.5). Большой интерес представляет возможность выявления в сульфидах соотношений между парами родственных элементов: кобальт и никель, мышьяк и сурьма, золото и серебро и другими.

Использование анализов перечисленных элементов в практике геохимических исследований позволит вынвлять генетические связи золоторудной минерализации с разнообразными процессами, будет способствовать установлению геохимической зональности рудных тел, установлению геохимических индикаторов золоторудной мине – рализации. Внедрение многоэлементного инструментального нейтронно-активационного анализа в исследования золоторудных месторождений должно, безусловно, повысить эффективность геохимических работ.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность В.Г.Цим – балист, Р.Д.Мельниковой, В.А.Труновой, Н.В.Резникову за изготовление эталонов и контрольные определения золота.

- I. Бочкарев Б.Н., Жаворонков В.Я., Куликов А.А., Микропримеси в кварцах Енисейского кряжа по данным инструментального нейтронно-активационного анализа.-"Геохимия", 1975, № I, с.135-139.
- Бобров В.А. и др. Определение микроэлементов в нефтяк ней тронно-активационным методом. – В кн.: Ядерно-геохимические методы в геологии, Новосибирск, 1975, с.27-44.
- 3. Меднис И.В. Справочные таблицы для нейтронно-активационного анализа. Рига, "Зинатис", 1974.

В.А.Пономарчук, Ю.Г.Шипицын, В.М.Цибульчик

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Коры выветривания различного возраста и состава являются вместилищем месторождений различных полезных ископаемых (алюминий, никель, марганец, фосфор). В последние годы в стране воз – рос интерес к изучению в корах выветривания редких элементов (тантал, ниобий, цирконий). В связи с этим уместно напомнить, что за рубежом основная масса этих промышленно ценных элементов добывается именно из продуктов разрушения различных горных пород - их кор выветривания и россыпей.

Процессы выветривания, как правило, приводят к изменению соотношений между породообразующими, второстепенными и редкими элементами, существующими в исходных породах. Поэтому состав продуктов выветривания характеризуется рядом специфицеских черт, которые влияют на результаты определений их вещественного состава, выполненными различными методами.

Инструментальный нейтронно-активационный метод на тантал сравнительно недавно стал использоваться в промышленности [I,2,], а также в геологии – для анализа различных горных пород и мономинеральных фракций [3-5, 6-I0].Однако, методики определения тантала, описанные в указанных работах, оказались малопригодными для исследуемых объектов в связи с недостаточно высокой чувствительностью и технологичностью анализа. Кроме того, вещест – венный состав изученных кор выветривания существенно отличался от тех горных пород, которые анализировались в отмеченных работах.

Объектом исследований явились разрези мезокайнозойских кор выветривания на различных по составу исходных породах в разных районах Казахстана и Сибири. Изучены продукты выветривания альбитизированных и нормальных гранитов, гранодиоритов и габбро-диоритов, метаморфических сланцев (Северный Казахстан), гранитов и диоритов (Рудный и Горный Алтай), гранитов и сиенитов (Енисейский кряж). Определение тантала выполнено примерно в 600 пробах.

Подготовка проб для анализа осуществлялась следующим образом. Около 50 г исходного материала, предварительно отквартованного, истиралось до крупности 200 меш. Навеска в IOO+ 300 мг

упаковывалась в алюминиевую фольгу. Упаковки в кварцевые ампулы, как рекомендуется в [3,9], трудоёмки, что повлечет удорожание массового анализа. Около IOO проб вместе с эталонами укладывались в алюминиевый пенал.

Тцательное и периодическое изучение элементного состава фольги одного и того же рулона показывает, что содержание тантала в ней по крайней мере меньше, чем  $10^{-9}$  г/г. Активность фольги на 2-3 порядка ниже, чем активность пробы, что не дает дополнительной загрузки спектрометрического тракта. Спектр фольги на момент измерения пробы представлен на рис. I.

На спектре видны пики тантала-182. На этом же рисунке представлен спектр пробы из коры выветривания альбитизированного гранита. Сравнение этих двух спектров показывает, насколько малы пики присутствующих в фольге элементов по сравнению с пиками элементов в пробе.

Эталоны на тантал готовились общепринятым способом [II]. Раствор, содержащий малую концентрацию тантала (~2.10<sup>-5</sup>г), наносился на беззольную фильтровальную бумагу, которая после сушки упаковывалась в алыминиевый пакетик по форме, аналогичный пакетику пробы. Полная идентичность геометрии пакетиков устраняет возможные ошибки, связанные с различием форм проб и эталонов при установке их на детектор.

Контроль за содержанием тантала в эталонах осуществлялся следующим образом. В пенал с пробами и эталонами помещались 200 мг навески международного стандарта ТВ. Определённая для дан – ного пенала величина  $\frac{S}{C}$  гдс S – число импульсов при фиксированной геометрии, t – время измерения, m – содержания тантала в эталоне, N – интегральный поток нейтронов, К – поправка за распад. Сравнение этих величин в стандарте и эталонах как в одном и том же пенале, так и для различных пеналов, показало их вполне удовлетворительную сходимость, что свидетельствует о надежности приготовленных эталонов.

Облучение пеналов производилось на ядерном реакторе НИИЯФЭ иА при Томском политехническом Институте. Облучение осуществлялось тепловыми нейтронами с интегральной дозой 2+5 х IO<sup>I7</sup>н/см<sup>2</sup>. Время охлаждения проб составляло от 2 до 8 месяцев. В качестве измерительной аппаратуры использовался германий-литиевый детектор с объемом 30 см<sup>3</sup> и разрешением 4,2 кэВ по <sup>60</sup>Со (I332 кэВ),



ö

предусилитель модели СА-N -270, формирующий усилитель MAP-II и венгерский анализатор NTA - 512B.

При выборе линии для анализа необходимо учитывать как аппаратурный коэффициент гамма-линий (произведение эффективности детектора для данной энергии на гамма-выход этой энергия, так и наличие возможных мешающих элементов, имеющих гамма-линии с такой же или близкой (в пределах разрешения детектора) энергией. Единого мнения по выбору рабочей гамма-линии для определния танта – ла нет, что возможно, объясняется как различием объектов исследований [6,7], так и использованных методических приёмов [12, 13]. В некоторых работах предлагается методических приёмов [12, 13]. В некоторых работах предлагается методича анализа в рент – геновском диапазоне энергий (0-90 кэВ) как с использованием дифференциальных фильтров [12,14,], так и без них[6,8]. Единственно подходящей линией в этом случае оказывается линия 67 кэВ.Имеются также работы, в которых анализ Та проводится по линиям II2I кэВ [I], в энергетической области по интервалу I,0+ I,3 МэВ[8, 2] и по суммарной линии I22I кэВ и I23I кэВ [5].

В условиях выполненных измерений использование линии 67 кэВ для определения тантала затруднено. Несмотря на то, что площадь пика линии 67 кэВ в 20 раз больше, чем линии I22I кэВ + I23IкэВ, использовать её не рекомендуется. С точки зрения чувствительности преимуществ у этой линии по сравнению с суммарной нет, что обусловлено наличием высокого комптоновского распределения от . других элементов. С другой стороны, чем ниже энергетическая область, тем более плотно расположены пики от других элементов, а стало быть возрастает вероятность появления какого-либо другого элемента сатакой же или близкой энергией. В этом случае необходи мо проводить анализ полного спектра на присутствие наиболее вероятных мешающих элементов (например, 169 Yb), что существенно повышает трудоёмкость анализа. Кроме того, при использовании линии 67 кэВ возникают дополнительные трудности, связанные с об счётом пика. На рис. 2 представлены возможные варианты линии 67 кэВ на общем спектре. Из рисунка видно, что каналы для обсчёта фотопика и фона необходимо менять в зависимости от пробы. В некоторых случаях (пробы Ц -62, Ц - 44) выбрать каналы для обсчёта не представляется возможным. Разумеется, все изложенное справедливо при использовании вышеуказанной аппаратуры. Чтобы BOCпользоваться для определния тантала линией 67 кэВ, необходима



более совершенная, высокоразрешающая аппаратура. Использование другой низкоэнергетической линии – IOO кэВ – нецелесообразно изза возможного присутствия долгоживущего изотопа селена -75.

Линию II20 кэВ также невозможно использовать для определения тантала из-за наличия такой же мощной линии у <sup>46</sup>Sc, которая всегда присутствует в спектре проб. Попытки использовать метод вычитания из площади пика II20 кэВ вклад от <sup>46</sup>Sc, рассчитанный по другой линии – 889 кэВ, приводят к большим ошибкам в определении содержания тантала. Использованию линии II89 кэВ препятствует её малая эффективность.

Кроме тантала, присутствующего в пробе, вклад в изотоп 182 Та могут давать также другие элементы, способные по интерферирующим реакциям образовывать этот же изотоп. В табл. I представлены возможные интерферирующие реакции [ 15 ].

Реакция	Сечение (миллибарн)	Порог реакции
<sup>181</sup> Ta (n, ) <sup>182</sup> Ta	на тепловых нейтронах 20000	_
<sup>181</sup> <sub>73</sub> Ta (n, č) <sup>182</sup> <sub>73</sub> Ta	на реакторных нейтронах 4240	0 -
182 (n,p) 182 Ta	на реакторных нейтр. 0,0038	I,03
183 ▼ (n,d) 182 <sub>Ta</sub> 74 ▼ (n,d) 73 <sup>Ta</sup>		5,02
184 ₩ (n,t) 182 74 ₩ (n,t) 73 <sup>Ta</sup>		6,18
185 Re (n,t) 182 75 Re (n,t) 73 Ta		- 8,32

Теоретические оценки показывают, что вклад от изотопа <sup>182</sup> достигнет наблюдаемой концентрации <sup>I82</sup> Та в пробе в том случае, если вся навеска будет состоять из вольфрама. В связи с тем, что пороги реакции на изотопах <sup>I83</sup> и <sup>I84</sup> выше, чем у <sup>I82</sup> и, вклад от этих изотопов ещё меньше. Вклад от рения несущественен из-за малого сечения реакции.

Выполненные исследования показали, что для определения тантала в пробах из кор выветривания следует использовать суммарную линию I22I кэВ и I23I кэВ. Несмотря на невысокую эффективностьдетектора в этой энергетической области, такой выбор линии при достаточном "охлаждении" пробы позволяет надёжно идентифицировать тантал. Однако, надо отметить, что и в этом случае при подсчёте фона необходимо следить за наличием фотопика <sup>I52</sup>En I2I3 кэВ с выходом I,7 %.

Геометрия измерений определялась, с одной стороны, необходимостью уменьшения загрузки анализатора, а с другой стороны, требованием минимальности расстояния между пробой и детектором для увеличения эффективности и чувствительности. Для исследованных проб при указанных выше условиях (навеска, поток, время охлаждения) "мертвое" время анализатора NTA-512B составляло не более IO+I5 %. В связи с недостаточной загрузочной способностью анализатора NTA-512В при измерениях проб на нём вводилась пороговая дискриминация блока EMG 32321. Длительность измерения одной пробы составляла IOOO сек. Меньшее время экспозиции хотя и приводит к увеличению производительности, но не позволяет достигнуть необходимой чувствительности для подавляющего числа проб.

Чувствительность метода на тантал определялась как 2√№ ф, (где № ф - фон под фотопиком). Она существенно зависит от влияния мешающих элементов - кобальта, железа, еврспия. Такие элементы как цезий и скандий косвенным образом также влияют на чувстви тельность определния тантала, давая существенный вклад в активность пробы. Поэтому повышенные концентрации этих элементов в пробах снижают эффективность использования измерительной аппаратуры и понижают чувствительность определения тантала, поскольку для уменьшения загрузки пробы её необходимо удалять от детектора.

Некоторые спектры изученных проб из коры вызетривания на различных коренных породах представлены на рисунках I, З. В таблице 2 приведены концентрации тантала, а также мешающих его определению элементов: железо, кобальт, европий, цезий, скандий. Здесь же указаны пороги чувствительности их определения для данной методики. Концентрации этих элементов оценивались по методу единого эталона [ 16 ], где в качестве эталона выбран тантал:

$$C_{x} = \frac{C_{Ta} S_{x} K_{x}}{S_{Ta} K_{Ta}} z$$

где  $\rm C_{x}$  - концентрация искомого элемента,  $\rm C_{Ta}$ -концентрация тантала в пробе,  $\rm S_{x}$  - площадь пика искомого элемента,  $\rm S_{Ta}$ - площадь пика тантала,  $\rm K_{x}$ - коэффициент, учитывающий распад активности искомого элемента с можента окончания облучения до момента начала измерения,  $\rm K_{Ta}$ - коэффициент, учитывающий распад тантала, Z - -множитель, учитывающий распространенность этих элементов.

В таблице З указаны пределы и средние содержания тантала в изученных объектах.

Анализ приведенного фактического материала показывает, что пониженные концентрации тантала устанавливаются в породах основного состава – амфиболовых сланцах, габбро-диоритах. Эти породы являются наиболее "трудными" для анализа. Порог чувствительности определения в них тантала выше в сравнении с таковым для пород кислого рода.


Таблица 2

# Концентрации и пороги чувствительности обнаружения тантала и элементов, мешающих его определению

	the second s		the second se		the second se	and the second		
	Объекты		Тан	тал	Евро	пий	Коба	льт
₽₽ ⊓/⊓	исследо- ваний Коры Вы- ветри- вания:	₽₽ проб	Концэнтра ция (г/г)	- Порог чувстви- тельности (г/г)	Концентра- ция (г/г)	Порог чув- ствитель- ности (г/г)	Концентра- ция (г/г)	Порог чувстви- тельности (г/г)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Нормаль- ного гра- нита	Ц-38	6,13·10 <sup>−7</sup>	5,6·10 <sup>-8</sup>	8,77.10-9	1,0.10-10	1,90.10 <sup>-7</sup>	1,3.10-10
2	Биотито- вого гра- нита	Ц-48	1,50.10 <sup>-6</sup>	4,0.10 <sup>-8</sup>	8,30·10 <sup>-9</sup>	1,0.10 <sup>-10</sup>	5,70·10 <sup>-7</sup>	1,0.10 <sup>-9</sup>
3	Биотито- вого гра- нита	Ц-44	2,68·10 <sup>-7</sup>	8,4.10 <sup>-8</sup>	1,53·10 <sup>-8</sup>	1,0.10-10	1,10·10 <sup>-7</sup>	1,0.10 <sup>-9</sup>
4	Альбити- зированно- го грани- та	- U-74	1.07.10 <sup>-5</sup>	1.0•10 <sup>-8</sup>	5.20·10 <sup>-9</sup>	1.0-10-10	2.90.10 <sup>-7</sup>	1.0.10 <sup>-9</sup>
5	Альбитизи- рованного гранита	- Ц-73	3,00.10 <sup>-5</sup>	1,2.10 <sup>-7</sup>	1,69.10 <sup>-8</sup>	1,6.10-10	1,06.10-6	1,0.10-9
6	Альбити- зированно го грани- та	- Ц-94	3,60.10 <sup>-6</sup>	5,0·10 <sup>-8</sup>	2,80·10 <sup>-9</sup>	-	2,00.10-7	_

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	Альбити- вированно-			-				
	Ta	Ц-128	9,48.10-7	8,0·10 <sup>-8</sup>	1,00.10-8	1,0.10-10	3.00.10-7	2.0.10-9
8	Нефелино-							.,
	нита	Ц-68	2,20.10 <sup>-5</sup>	1,0.10-8	6,06-10-9	1.0.10-10	3,87.10-8	2.0.10-10
9	Нефелино- вого сие- нита	Ц-62	9,58·10 <sup>-7</sup>	1.0.10-8	2.30.10 <sup>-8</sup>	1 0.10-10	1 41.10-6	1 0.10-9
10	Сиенита	Ц-99	7,32.10-6	1,0.10-7	2,60.10-8	1.0.10-10	7.47.10-7	2 0 • 10 - 9
11	Сиенита	Ц-98	1,64·10 <sup>-6</sup>	-	3,38·10 <sup>-8</sup>	-	1,13.10-6	~,0 10
12	Габбро – диорита	Ц-103	1,82.10-7	1,0.10-7	9,10·10 <sup>-9</sup>	1,0.10-10	2,80.10-6	5,0°10 <sup>-9</sup>
_								

0.20	Объекти исследо-		Іел	e a o	Цези	2	Ска	ндий
₽₽ ⊓/п	ваний коры вы- ветрива- ния:	рр проб	концентра- ция (г/г)	Порог чувстви- тельно- сти (г/г)	Концентра- ция (г/г)	Порог чувстви- тельности (г/г)	Концентра- ция (г/г)	Порог чувстви- тельности (г/г)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Нормаль- ного гра- нита	Ц-38	1,87.10-2	6,4.10-4	2,49-10-8	1,6.10-9	5,07·10 <sup>-6</sup>	2, 2.10-8
2	Биотито- вого гра- нита	Ц-48	2,38-10-2	1,0.10-3	5,80°10 <sup>-7</sup>	2,0.10-8	8,50·10 <sup>-6</sup>	5,0·10 <sup>8</sup>
3	Биотито- вого гра- нита	Ц-44	1,18·10 <sup>-2</sup>	5,0·10-4	следн	-	3,60 <sup>.</sup> 10 <sup>-6</sup>	_
4	Альбитизи рованного гранита	- Ц-74	3,86·10 <sup>-2</sup>	1,0 <sup>.</sup> 10 <sup>-3</sup>	5,15·10 <sup>-6</sup>	2,0.10-9	5,01.10-6	3,0•10 <sup>8</sup>
5	Альбитизи- рованного гранита	- Ц-73	5,33·10 <sup>-2</sup>	1,5·10 <sup>-3</sup>	2,68·10 <sup>-6</sup>	1,0.10-8	3,09.10-5	2,0·10 <sup>-8</sup>
6	Альбити- аирован- ного гра- нита	Ц-94	1,60.10-2	-	3,50·10 <sup>-7</sup>	-	2,10°10 <sup>-5</sup>	

Продолление таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	Альбитиаи- рованного гранига	Ц-128	2,20·10 <sup>-2</sup>	1,0.10-3	1,79.10-6	1,0-10-8	1,0.10-5	6,0·10 <sup>-8</sup>
8	Нефелино- вото сие- нита	I <b>!-6</b> 8	1,29-10-1	1,0-10 <sup>-3</sup>	7,56.10 <sup>-6</sup>	2,0.10 <sup>-9</sup>	1,06.10-6	4,0·10 <sup>-8</sup>
9 10	Нефелино- вого сие- нита Сиенита	Ц-62 Ц-99	5,00·10 <sup>-2</sup> 4,70·10 <sup>-2</sup>	1,0.10 <sup>-3</sup> 1,0.10 <sup>-3</sup>	6,27·10 <sup>-8</sup> 5,88.10 <sup>-7</sup>	5,0.10 <sup>-9</sup> 3,0.10 <sup>-9</sup>	6,05.10 <sup>-5</sup> 1,07·10 <sup>-5</sup>	4,0•10 <sup>-8</sup> 3,0•10 <sup>-8</sup>
11	Сиенита	Ц-98	4,00.10-2	~	1,24.10-6	-	1,78.10-5	-
12	. Габбро- диорита	Ц-103	8,00·10 <sup>-2</sup>	1,6•10-3	3,80·10 <sup>-7</sup>	1,0.10 <sup>-8</sup>	7,50·10 <sup>-5</sup>	4,0·10 <sup>-8</sup>

Примечание: - Прочерк означает отсутствие данных.

Объекты исследований	Кол-во изучен- ных	Пределы со - Та (п°IO	одержаний <sup>-4</sup> вес <i>%%</i> ;	й Среднее содержа- ние Та (п.10-4	Порог чувстви- тельнос-
				Bec %%)	14,(%)
Коры выветривания	:				
амфиболовых сланцев;	15	0,086	2,30	0,6I	10 <sup>-5</sup>
слюдисто-амфиболовых					() _ ·
сланцев;	8	0,57	0,96	0,77	10 <sup>-5</sup>
роговообманковых гра-					
HNTOB;	I8	0,32	I,56	0,88	10 <sup>-6</sup>
гранодиоритов,	7	I,06	7,52	3,62	I0 <sup>-6</sup>
сиенитов;	15	0,73	3,33	2,16	10-5
габбро-диоритов:	I8	0,19	I,70	0,39	10-5
диоритов	13	I,50	2,26	I,74	10 <sup>-5</sup>

Пороги чувствительности определения тантала в корах выветривания

Повышение чувствительности определения тантала можно достигнуть облучением проб в кадмиевом канале реактора. Исходя из ядерно-физических характеристик элементов [15], в этом случае следует ожидать понижения активании мещающих элементов при сохранетантала. В плане эксперимента было облучено нии активании 50 проб гранитов. При тех же режимах облучения, "охлаждения", изме рения и тех же навесках достигнут порог чувствительности определения тантала 5°10<sup>-9</sup>г/г. Следует о<u>тме</u>тить, что при облучении быстрыми нейтронами фотопики изотопа <sup>152</sup>Еч не появляются. что повышает надёжность определения тантала. Это иллюстрируется спектрами проб на рис. 4. Из представленных спектров видно также, ка кие элементы надёжно определяются на кларковом уровне при облучении проб на быстрых нейтронах. Авторам представляется, что исследования в этом направлении актуальны и они будут продолжены.

Выводы:

I. Разработана методика инструментального нейтронно-активационного анализа тантала на тепловых нейтронах, позволяющая на-



дежно идентифицировать этот элемент в сложных геологических объектах – корах выветривания. Чувствительность определения тантала в болышинстве исследованных проб составляет 10<sup>-8</sup>г/г, что позволяет достаточно надёжно определять этот элемент в концентрациях на порядок – два ниже его кларковых значений. Это, несомнен – но, важно при выполнении геохимических исследований на редкие элементы в экзогенных образованиях.

2. Повышение чувствительности определения тантала методом ИНАА может быть достигнуто при облучении проб быстрыми нейтронами.

Авторы благодарят В.А.Трунову за помощь в работе, а также В.А.Боброва и В.С.Пархоменко за полезные советы и замечания.

### Литература

- I. Пелеке И.Л., Брант А.Э. Нейтронно-активационное определение тантала и фтора в пентоксиде ниобия. – В кн.: Активационный анализ. Рига, "Зинатне", 1976, с.96-99.
- Киселёв Б.Г., Файзрахманова Н.Р. Определение содержания вольфрама, молибдена и тантала в ниобии при нейтронно-активационном анализе. – В кн.: Прикладная ядерная спектроскопия. М., "Атомиздат", 1974, с. 46-49
- Бурмистров В.Р., Мадианов Т. Сравнение активационного и химического методов анализа тантала в геологических образцах.-В кн.: Тезисы докладов Ш Всесоюзного совещания по активационному анализу, IO-I2 мая 1972. Таш кент, "ФАН", 1972, с.80-81.
- 4. Сухов Г.В., Фирсов В.И. Нейтронно-активационное определение металлов и неметаллов в горных породах, рудах и минералах с полупроводниковой гамма-спектрометрией. – В кн.: Тезисы докладов Ш Всесоюзного совещания по активационному анализу, IO-I2 мая I972. Ташкент, "ФАН". I972, с.83-84.
- 5. Сотсков Ю.П., Ганзеев А.А. Применение недеструктивного нейтронно-активационного анализа при исследовании рас – пределения некоторых редких элементов в щелочных гранитах.-В кн.:Тезисы докладов Ш Всесоюзного совещания по активационному анализу, IO-I2 мая 1972.Ташкент, "ФАН". 1972, с.84-85.

- 6. Бабаев А., Нарзикулов М., Хайдаров А. Определение Та в минералах нейтронно-антивационным методом.- В кн.: Активационный анализ. Ташкент, "ФАН", 1971, с.117-119.
- Бабаев А. и др. Определение содержания Та в сфене методом нейтронно-активационного анализа.-"Докл. Талж.ССР". 1971, т.14, № 6, с.22-25.
- Куриматов Д., Лобанов Е.М., Разработка активационных методов определения Та и Сз в горных породах. –В кн.: Нейтрон– но-активационный анализ. Ташкент, "ФАН", 1971, с.50–55.
- 9. Ширяева М.Б., Салмин Ю.П. Определение Та в горных породах и минералах методом нейтронно-активационного анализа.-В кн.: Труды І-го Всесоюзного координационного совещания по активационному анализу (1962), Ташкент, "ФАН", 1964, с.141-147.
- 10. Андриевский Е.И., Гуревич А.В., Дрынкин В.И., Ильясов К.И., Лейпунский Д.И. Инструментальный нейтронно-активационный анализ мономинеральных фракций и горных пород с помощью полупроводниковых детекторов. -В кн.: Тезисы докладов Ш Всесоюзного совещания по активационному ана лизу, IO-I2 мая 1972, Ташкент, "ФАН", 1972, с. 72.
- II. Физические основы анализа следов элементов, Под ред. И.П. Алимарина. М., "Наука", 1967, с. 350.
- 12. Фадеев Г.И., Бахматов Б.А. Методика определения Та с дифференциальными фильтрами и её применение в производственных условиях.-В кн.: Тезисы докладов Ш Всесоюзного совещания по активационному анализу, IO-I2 мая 1972. Талкент, "ФАН", 1972, с.89-90.
- I3. Зайцев Е.И. Инструментальный активационами анализ при геохимических исследованиях редких элементов.-В кн.: Тезиси докладов Ш Всесовзного совещания по активационному анализу, IO-I2 мая 1972. Ташкент, "ФАН", 1972, с.85-86.
- 14. Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П. Активационный анализ по характеристическому рентгеновскому и мягкому гамма-излучению с применением диференциальных фильтров. - В кн.: Тезисн докладов Ш Всесоюзного совещания по активационному анализу, IO-I2 мая 1972. Ташкент, "ФАН", с.88-89.

15. Меднис И.В., Справочные таблицы для нейтронно-активационного анализа. Рига, "Зинатне", 1974, с.409.
16. Дубинская Н.А. Моностандартный метод инструментального нейтронно-активационного енализа биологического материала.-В кн.: Активационный анализ. Рига, "Зинатне", 1976, с.23-31.

### В.А.Пономарчук, Ю.Г.Шипицин, В.М.Цибульчик

## ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ (ИНАА) ГАФНИЯ И ЦИРКОНИЯ В ЭКЗОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ

Гафний и цирконий являются геохимически родственной парой элементов в различных геологических процессах. Геохимия этих элементов в эндогенных процессах освещена достаточно полно. Их поведение в экзогенных процессах к настоящему времени изучено крайне слабо. В тоже время следует отметить, что крупнейшие промышленные месторождения этих элементов связаны именно с экзогенными образованиями - корами выветривания и россылями. Количественное определение циркония и особенно гафния на кларковом уровне в геологических образованиях традиционлыми методами химии и спектрометрии является задачей достаточно сложной и трудоёмкой, а результаты таких определений - часто малонадёжными. В литературе [1-3] имеются примеры эффективного использования ИНАА для анализа гафния и циркония в различных геологическых объектах. Однако, эти объекты весьма существенно отличаются от исследованных как по вещественному составу, так и по условиям образования. Поэтому разработка и применение методических приёмов ИНАА для количественного определения гафния и циркония в корах выветривания представляются авторам актуальными.

Объектами исследований послужили пробы, отобранные из разрезов мезокайнозойских кор выветривания на альбитизиро – ванных гранитах в северном Казахстане. Определение гафния и циркония выполнено из одной навески как в исходных пробах, так и в отдельных фракциях из них. Размер минеральных частиц в исследованных фракциях из них. Размер минеральных частиц в исследованных фракциях составил: 0,05- 0,01 мм; 0,01-С,001 мм и < 0,001 мм. В исходных пробах число анализов на гафний составляет I50, во фракциях - 80, общее количество анализов на цирконий - 50.

Подготовка проб и эталонов для анализов, их облучение, аппаратура для измерения наведенной активности и общий режим замеров мало чем отличаются от описанных в работе [4].

В таблице I приведены возможные интерферирующие реакции, взятые из работы [5], с оценкой их вклада в основную реакцию.

Таблица І

Исходный изотоп	Распростра <del>.</del> нённость изотопа, %	Тип реакции	Сечение реакции (м барн)	Оценка вклада по отношению к основной реакции, %)
180 <sub>Hf</sub> 72	35,24	(n,))	10-4	100
181 73 <sup>T</sup> a	99,9	(n, p)	3	43°10 <sup>-8</sup>
184 74 ₩	30,64	(n,d)	2•10-4	∠6•10 <sup>-9</sup>

Оценка проводилась по максимальному возможному содержанию изотопов <sup>ISI</sup>Та и <sup>IS4</sup> W в исследуемых пробах.Из оценок вытекает, что интерферирующими реакциями можно пренебречь.

При определении гафния, из-за удаленности лаборатории от ядерного реактора, основной упор делался на использование долгоживущих изотопов. Подробно о целесообразности анализа гафния по линии 482,2 кэВ, принадлежащей изотопу<sup>-</sup> Hf с периодом полураспада T = 42,5 дня, в сравнении с изотопом <sup>175</sup> Hf (T = 70 дней), изложено в работе [I], поэтому здесь этот вопрос не освещается. Но в сявзи с тем, что определение гафния выполнялось на уровне кларка и ниже, исследуем факторы, мешающие и занижающие чувствительность, которые отличаются для наших условий (характер проб, длительность "охлаждения", аппаратура) от указанных в [I].

Исследование большого количества полных спектров анализируемых образцов показывает, что определённые трудности при анализах на гафний следует ожидать от мешающих элементов, энергетические пики которых располагаются в области анализируемых фотопиков. Эти трудности частично связаны с недостаточной разрешающей способностью применяемой аппаратуры. Так, например, при разрешении 4,2 кэВ полинии I332,5 кэВ (<sup>60</sup>Co) пик 486,6 кэВ от <sup>I3I</sup>Ba ( T = II,52 дня) не разделяется от пика 482,2 кэВ от <sup>I8I</sup> нf, что приводит к усложнению обсчёта пика гафния при наличии бария в пробе. Индикатором присутствия изотопа <sup>I3I</sup>Ba в пробе может служить его фотопик 496,3 кэВ, который в 23 раза больше, чем фотопик 486,6 кэВ. Необходимо

отметить, что двухмесячного "охлаждения" сказалось вполне дос таточно для того, чтобы не обнаруживались следы изотопов <sup>131</sup>Ва в определяемых образцах. Однако длительное "охлаждение" проб не позволяет избавиться от фотопика 475,4 кэВ, принадлежащего <sup>I34</sup>Cs(T = 2.05 лет). Из рис. I, на котором\_представлены наиболее часто встречающиеся ситуации для пиков 181 нf - 133, I коВ и 482,2 кэВ, - можно видеть, что простое разделение пиков 482,2 кэВ (<sup>181</sup>Hf) и 475.4 ков (<sup>134</sup> Cs) зависит от концентраций этих изотопов и не всегда возможно. В этом случае приходится применять более сложные методы обсчета с привлечением другях пинов 134 Cs или, в крайнем случае, испольсовать для анализа больший в З раза ( по сравнению с шиком 482,2 кэВ) фотопик в области 133 кэВ.который состоит из трёх аппаратурно неразцелимых пинов I36.9 (I.7%), I36.2 (6.0%); I33.I (40%) ков. Определение содерлания гофния только в этой энергетической области нецелесообразно по цвум причинам: из-за нестабильного поведения пьедестала под фотопыком в зависимости от характера пробы, что проиллюстрировано на рис. 1, и возможного присутствия 169 то (Т = 31,83 дня). имеющего ник 130.5 (11%) кэР.

Учитывая изложенное, определение гайния в пробах выполнялось по изотопу <sup>181</sup>/<sub>72</sub> Hf восле их 4-5 месячного "охлаждения". Основной рабочей линией при идентийикации <sup>181</sup>Hf явилась линия 482,2 кэВ. Лишь в редках случаях, когда определение <sup>181</sup>Hf затруднено по линии 482,2 кэЕ, использовалась линия I33,I кэВ.

В таблице 2 представлены результаты определения гафния в коре выветривания альбитизированных гранитов, а также ь отдельных фракциях, выделенных из выветрелового материала. Здесь же указаны пороги чувствительности определения этого элемента в изученных объектах, рассчитанные по формуле 2°  $\sqrt{N\phi}$  ( где N  $\phi$  -  $\phi$ он под фотопиком). Из таблицы следует, что содержания гафния в изученных фракциях, как правило, выше, чем в исходных пробах. Наиболее высокие его содержания устанавливаются во франции 0,05-0,01 мм. Достигнутая чувствительность определения гафния позволяет достаточно надёжно идентифицировать этог элемент как в материале исходных проб, так и в отдельных фракциях этих проб. Это хороно видно из рис. 2, где представлены спектры проб трёх факций. Интегральный поток нейтронов, время "охлаждения", навеска, геометрия измерения и экспозиция одинаколя для всех трех проб. Из



Рис. І. Графики частей полных спектров, относящиеся к фотопикам изотопа <sup>ISI</sup> Hf в областях I33 кэВ и 482 кэВ. Вверху – обозначение проб из отдельных фракций выветрелого материала альбитизированных гранитов.



Содержания и пороги чувствительности определения гафния в пробах из коры выветривания альбитизированных гранитов и во фракциях из них

Объекты иссле -	Me Me	сло енных роб	соде <u>г</u> п.то	жания	гафния %	чувствительность определения
	CKBAJ	ир руви	OT	до	сред- нее	%
І.Кора выветри-	939	6	3,27	12,10	8,90	
вания альбити -	93I	6	5,47	8,09	6,26	-
зированных гра-	923	I4	I,28	10,00	5,7I	10 <sup>-,5</sup>
нитов, исходный	900	I2	3,75	7,37	5,38	
материал	754	8	3,54	9,05	6,60	
	759	8	4,04	8,23	5,76	
		54			6,19	
П.Фракции из ко-	939	3	I4.50	32,60	23.10	
ры выветривания	93I	4	8.60	31,80	18.50	10 <sup>-5</sup>
альбитизирован-	900	6	9,90	69,40	27,00	
ных гранитов:						
I)0,05-0,0IMM	754	4	II,40	18,30	I4,40	
		17			21,30	
	939	$\overline{4}$	5,70	16,70	10,20	
2)0,0I-0,00I MM	93I	3	3,50	.7,60	5,16	
	900	5	5,90	18,20	9,48	10 <sup>-5</sup>
	754	4	8,80	15,90	II,50	
		16			9,30	
3) < 0,001 MM	939	4	7,70	13,80	II,30	
	93I	3	12,00	I2,60	12,30	
	900	5	I,20	I2,80	7,40	·10 <sup>-5</sup>
	754	5	2,70	25,60	I3,40	
		17			10,90	

рис. 2 видно также, что несмотря на обедненность гафнием самой мелкой фракции (крупность < 0,001 мм), чувствительности метода вполне достаточно для выявления следов гафния.

При определении циркония наиболее подходящим для анализа изотопом является <sup>94</sup> Zr. который при реакции (n, Y) имеет сечение активании 90 мбарн и образует долгоживущий изотоп <sup>95</sup>2r ( Т = 65,5 дня). Этот изотоп имеет довольно специфичную схему распада, приведенную в работе [6]. Из схемы видно, что при распаде 952г образуются две наиболее интенсленые гамма линии -756 кэВ с выходом 54 % и 723 кэВ с выходом 43 % - и ядро <sup>95</sup> Zr переходит в другое возбужденное состояние - 95 мь (Т = 35 дней). Распад 95 Nb сопровождается вылетом гамма-кванта с энергией 768 кэВ. Действительно, анализ спектров показал, что в них присутствуюг, как правило, все три линии (рис.2). Линия 768 кэВ по интенсивности приблизительно в 2 раза больше, чем линии 723 кэВ и 756 кэВ, и естественно, что она наиболее привлекательна для обсчёта. Малое сечение активации <sup>94</sup> Zr и существенное комптоновское распределение от фотопиков изотопов <sup>46</sup> Sc, <sup>134</sup>Cs, <sup>152</sup>Eu, 59<sub>Fe</sub>. 60<sub>Co</sub> приводят к тому, что площади всех трех фотопиков (768,756,723 кэВ) во много раз меньше площади фона под пиком, в связи с чем необходимо выбрать оптимальное время "охлаждения".

Рассмотрим оптимальные условия для проведения анализа по изотопу <sup>95</sup>Nb. Интенсивность гамма-линий <sup>95</sup>Nb изменяется от времени в соответствии с формулой, приведенной в работе [9]. В фор муле опущены множители, связанные с длительностью облучения, что в нашем случае справедливо, так как продолжительность облучения составляет не более двух дней. <u>0.693t</u> 0,693t

A (t) = A ( $e^{-T_1} - e^{-T_1}$ ) где t – время охлаждения; T – период полураспада  $Z_r$ ; T<sub>1</sub> – период полураспада Nb.

Измерение целесообразно проводить на момент времени, когда A (t) максимальна. Экстремум, найденный приравниванием нулю производной A (t), равен 68 дням. Оптимум в 68 дней для измерения справедлив также и в том случае, если комптоновский фон образуется изотопами с периодом полураспада более, чем 68 дней. При комптоновском фоне, обусловленном изотопами с T < 68 дней, оптимальное время необходимо находить с учётом этих короткожи – Эщих изотопов.

При анализе <sup>95</sup>ггпо линиям 723 кэВ и 756 кэВ измерения следует начинать после распада короткоживущих изотопов, присутствующих в пробах, таких как <sup>24</sup> Na (T = I5 час), <sup>82</sup>Br (T = I,47 дня).

Рассмотрим возможные интерферирующие реакции, в результате которых могут образовываться изотоны <sup>95</sup>Zr и <sup>95</sup>Nb, и проведем оценку их вклада. В таблице 3 дана сводка интерферирующих реакций, в последнем столбце которой приведены оценки их вклада в процентах к основной реакции (первая строка) [5].

Таблица	3
---------	---

№ Реакция № п/п	Сечение, м барн	порог реакции (МэВ)	Распро неннос исходно изотопа (%)	- Оценка ть вклада по интерфе- пей реа- ции в основную (I), %
1 <sup>94</sup> zr(n, ) <sup>95</sup> zr	тепловые нейтроны-90,0	-6,54	17,4	100
<sup>2</sup> . <sup>96</sup> Zr(n,2n) <sup>95</sup> Zr	нейтроны спектра деле-	7,91	2,8	<4.10-I
3 97Zr(n, <sup>3</sup> He)95Zr		8,82	9,46	∠4•I0 <sup>-I</sup>
498 <sub>Mo(n,1)</sub> 95 <sub>Zr</sub>	реакторные нейтроны <sub>3</sub> - 14·10-3	-3,23	23,78	∠ <sub>10</sub> -6
5 95 Mo (n,p) 95 ND	быстрые нейтрсны-12,0	0,14	15,7	<10-4
6 96 Mo(n, d) 95 ND			_16,53_	
7 97Mo(n,t)95Nb			9,43	
8 235 U (n,t)95Zr				4,0.10-7

Из таблицы видно, это вклад реакций 2 ÷ 3 в основную реакцяю I крайне несущественен. Вклад реакций 4 ÷ 7 зависит от содержания Мо в пробах. Поскольку среднее содержание Мо в гранитоилах не превышает I,5°IO<sup>-4</sup>% [7], вклад от этих реакций чрезвычайно мал. Относительный кумулятивный выход <sup>95</sup>Zr из <sup>235</sup> и по реакции 8 составляет 6,25% [8]. Для исследованных объектов среднее содержание урана не превышает 5-7°IO<sup>-4</sup>% [7], поэтому концентрация <sup>95</sup>Zr, образованна в результате деления <sup>235</sup> и тепловних нейтронами, составит не более, чем 4,0°IO<sup>-7</sup>%. Таким образом, вкладом реакций 2 ÷ 8 в основную -<sup>94</sup> Zr(n,  $\gamma$ )<sup>95</sup> Zr - реакцию можно пренебречь.

Существенное значение при ИНАА проб для определения кларковых концентраций циркония имеют мешающие элементы. Это обстоя – тельство превышает однокомпонентный анализ в многокомпонентный. Из-за длительного времени "охлаждения" рассмотрим только долгоживущие изотопы. В табл. 4 дана сводка мешающих линий от изотопов,а также указаны другие их пики, по которым проще идентифицировать эти изотопы. В скобках указан выход гамма-квантов на распад в процентах.

Таблица 4

Е <sub>ў</sub> кэВ, по которому возможен анализ на цирконии	Е <sub>й</sub> кэВ, отмешающих изотопов	Е <sub>й</sub> кэВ, по которым иден- тифицируются мешающие элементы
724,2 (45) <sup>95</sup> Zr	722,8(I2) I24 <sub>Sb</sub> 723,3 (20) <sup>154</sup> Eu 725,5 (3,5) <sup>114m</sup> 1 In	I69I,0 (50) <sup>I24</sup> Sb 247,9 (8,6) <sup>154</sup> Eu 558,2 (3,6) <sup>114 m1</sup> In
756,6 (54) <sup>95</sup> Zr	756,8 (4,7) <sup>154</sup> Eu	247,9 $(8,6)^{154}$ Eu 996,3 (12) <sup>154</sup> Eu
768,0 (100) <sup>95</sup> Nb	765,2 (1,8) <sup>160</sup> Tb 763,9 (23) <sup>110m</sup> Ag	197,0 (5) <sup>160</sup> тъ 657,7 (94) <sup>110т</sup> Ад

Индий и серебро в исследованных пробах практически отсутствуют, поэтому изотопы этих элементов не мешают идентификации циркония.

На практике при определении циркония в пробах использова – лась одна из трех указанных линий в зависимости от обстоятельств. Чувствительность определения циркония в изученных пробах составила 5 ÷ 7°10<sup>-3</sup>%.

Выводы.

I. Разработана методика инструментального нейтронно-активационного определения гафния в породах кор выветривания. Дос – тигнутая чувствительность определения (  $10^{-5}\%$ ) позволяет достаточно надежно идентифицировать этот элемент в материале исходных проб, а также в отдельных фракциях из них. Это расшириет возможности изучения геохимии гафния в гипергенных процессах. 2. Достигнутый порог чувствительности определения циркония  $(5 \div 7 \times 10^{-3}\%)$  в породах кор выветривания хотя и ниже кларковых содержаний, но не является достаточным для выяснения деталей поведения этого элемента в некоторых гипергенных образованиях.

### Литература

- I. Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П. Определение гафния и циркония в пробах пород и минералов нейтронно-активационным методом с . использованием Ge [Li] – детектора. – В кн.: Методы анализа редкометальных минералов, руд и горных пород. М., Изд. ИМГРЭ, вып. 1, 1971, с. 46-52,
- Randa Z. and other. Radioanalytical methods for the non destructive analysis of lunar samples.-"Journal of radioanalitical chemistry", 1972, \$2, p.305-337
- 3. Jaffrezic H., Decarrean A., Carbonnel J.P., Deschamp S.N. Analyse per activation neutronique du vanadium, du chrome, du hafnium, du zirconium, du thallium, du rubidium et du cesium dans les argiles, les zircons et les feldspoths.-"Journal of Radioanal. Chem.", 1973, 18, №1, p. 49-53.
- 4. Пономарчук В.А., Шилицин Ю.Г., Цибульчик В.М. Определение тантала в корах выветривания инструментальным нейтронно-активационным методом. В настоящей книге.
- 5. Меднис И.В. Справочные таблицы для нейтронно-активационного анализа. Рига, "Зинатне", 1974. 409 с.
- 6. Джелепов Б.С., Пекер Л.К. Схемы распада радиоактивных ядер. М., Изд-во АН СССР, 1958,785 с.
- 7. Таусон Л.В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. М., Изд---во АН СССР, 1961.231 с.
- Debertin K. Relative gields of some gamma-ray emitting nucleids from thermal neutron fisson of <sup>225</sup>U. "Radiochim. acta," 1972, 18, 14, p.202-206
- 9. Гольданский В.И., Куценко А.В., Подгорецкий М.И. Статистика отсчетов при регистрации ядерных частиц. М., Физматгиз, 1959. 411 с.

В.М.Арбузов, В.П.Иванцов, В.Д.Комов

МЕТОДИКА НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА ОЗОЛЁННЫХ НЕФТЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО ПУНКТА ОБЛУЧЕНИЯ

Високая чувствительность и информативность нейтронно-акти – вационного метода (НА) при исследовании образцов сырой нефти показаны в ряде работ [I – 4 и др]. Однако, предложенные методики массового анализа рассчитаны на проведение полного цикла измерения вблизи источника облучения, что сдерживает внедрение ней – тронно-активационного анализа в нефтяной промышленности.

В настоящее время облучение проб может осуществляться через систему В/О "Изотоп" на ядерном реакторе института теоретичес – кой и экспериментальной физики (ИТЭФ). Процедура анализа включает подготовку проб, транспортировку их на централизованный пункт облучения, облучение, транспортировку облучённых проб в лаборато – рию, измерение спектров и обработку результатов. Возможность использования авиатранспорта, невысокая стоимость облучения, допускают экономически приемлимый массовый анализ проб для предприятий, располагающих соответствующими измерительными лабораториями, но удалёнными от источников облучения на значительные расстояния. Ограничением для облучения жидких проб, в частности нефтей, является повышенная температура в канале реактора. Данное обстоятельство исключает возможность массового анализа сырых нефтей.

Высокая чувствительность и точность НА с учётом отмеченного ограничения позволили рассмотреть вариант анализа озолённых нефтей. По сравнению со спектральным эмиссионным методом резко снижается объём исходной пробы нефти, смягчаются требования к условиям озоления [5]. Всё это существенно сокращает время и трудоёмкость подготовки проб, повышает воспроизводимость резуль – татов исследований. Озоление нефтей позволяет значительно увеличить количество одновременно транспортируемых и облучаемых проб, т.е. позволяет решить вопрос массовости анализа. Опыт проведения нейтронно-активационного анализа озолённых нефтей дал удовлетворительные результаты [I], что послужило основанием для разра – ботки соответствующих процедуры и методики анализа озоленных нефтей с низким содержанием попутной воды.

Разработка методики включала выбор способа подготовки проб нефти к анализу; выбор материала и способа упаковки, типа детектора, режимов облучения и измерения; оценку информативности, чувствительности и точности определений.

Для обработки нефтей выбраны операции центрифугирования, сульфирования (добавка к нефти серной кислоты), коксования и озоления. Влияние каждой из операций на конечный результат анализа изучено слабо, что потребовало проведения специальных экспериментов для выбора оптимальных режимов подготовки проб. Основной объем исследований проводился на нефти из продуктивных отложений турнейско – го яруса, Сергеевского месторождения Баш. АССР.

Центрифугирование проводится с целью отделения механических примесей и капель попутной воды от нефти. При этом не допустима отгонка тяжелых фракций нефти, содержащих основную часть микро – примесей элементов.

Выбор режима центрифугирования производился в диапазоне скорости вращения 1000-7000 об/мин, что соответствовало диапазону ускорений 2,4.10<sup>2</sup>-I,2.10<sup>4</sup> g.Для каждой скорости вращения устанавливалось два времени центрифугирования - 30 и 60 минут. Установлено, что изменение скорости вращения незначительно влияет на определяемые концентрации хрома, никеля,кобальта и весьма сущесвенно - на определение цинка (определяемая концентрация этого элемента резко уменьшается при скорости вращения более 5000 об/мин.

Влияние времени центрифугирования на результати анализа не отмечено. Учитывая полученные данные, а также эффективность разделения нефти от воды, за оптимальные приняти: время центрифугирования – 30 мин, скорость вращения – 3000 об/мин, обеспечиваю – щая линейное ускорение – 2,3.10<sup>3</sup> g.

Добавка концентрированной серной кислоты к сырой нефти перед озолением приводит к образованию сульфатов металлов, что снижает потери некоторых элементов за счет их улетучивания в процессе озоления [5]. Исследовалось влияние этой добавки на возможные потери таких элементов как скандий, хром, железо, никель, ко бальт и цинк. К пробам нефти объёмом IO мл добавлялась серная кислота по 2, 5, IO и I5 мл. Каких-либо изменений в определяемых концентрациях указанных элементов с увеличением разбавления нефти

кислотой не установлено. Принято разбавление сырой центрифугированной нефти концентрированной серной кислотой в объемном соотношении IO : 5.

Влияние температуры озоления оценивалось по результатам анализа на скандий, хром, железо, никель, кобальт и цинк. Рассматривались три режима озоления в муфельной печи с температурами 450, 550 и 650°С. Озоление при меньших температурах приводит к существенному увеличению времени обработки; озоление при температурах больших 650°С обычно не производится из опасения значительных искажений получаемых результатов за счёт улетучивания элементов. Влияния изменений температуры в указанном диапазоне на определяемые содержания элементов не обнаружено. За оптимальную принята температура озоления 550°С.

Выбор материала для упаковки проб в значительной степени определяет точность и экспрессность НА. Применение кварцевых и аломиниевых ампул ограничивает одновременную транспортировку проб в одном контейнере до IO-I5 штук. Кроме того, при анализе образцов кварца и алюминия высокой чистоты, предназначенных для изготовления ампул, были обнаружены мещающие примеси. Это требует пересыпки пробы после облучения в другую упаковку, а пересыпка является трудоемкой операцией, снижающей воспроизводимость анализа.

Неприемлемым для упаковки оказался и полиэтилен - из-за температурных деформаций во время облучения.

Из всех обследованных материалов наиболее подходящим оказалась калька ГОСТ 892-70 марки А, вполне удовлетворяющая поставленным требованиям. По сравнению с золами нефтей калька в незначительных количествах содержит примеси хрома, железа, натрия (DMC. I). Многочисленные анализы отдельных образцов кальки показали приемлемую идентичность её микроэлементного состава. Калька указанного ГОСТ(а) была принята в качестве упаковочного материала. Это позволило существенно облегчить упаковку проб, свести её к следующим операциям. Перед облучением золы заворачиваются в пакетики из кальки, которые во избежание механических нарушений в свою очередь заворачиваются в фольгу из химически чистого алюминия (фольга для конденсатора типа ФГТ). После облучения пакетики освобождаются от алюминиевых фольг и заворачиваются в полиэтилен. В таком виде озоленные нефти готовы к измерению. Общее количество одновременно облучаемых проб составляет 80-100 штук.



Рис. I. Гамма-спектры наведенной активности озолённой нефти (I), алюминиевой фольги (2) и кальки, измеренные на полупроводниковом детекторе; время выдержки IO дней, время измерения 20 минут.

На их подготовку к измерениям при участии двух сотрудников затрачивается 3-4 часа.

Выбор типа детектора для проведения массового анализа озолённых нефтей с одновременным определением нескольких элементов онл практически определён результатами ранее выполненной нами работы [I]. Сцинтилляционный детектор несмотря на более высокую эффективность значительно уступает полупроводниковому германий-литиевому по разрешению измеряемых радиоизотопов. Для проведения массовых анализов по описываемой методике целесообразно использовать полупроводниковый детектор с чувствительным объёмом не менее 20 см<sup>3</sup>, разрешением по кобальту-60 не хуже 2 ÷ 5кяв, в сочетании с амплитудным анализатором на 800-1000 каналов. При отработке методики применялся детектор с объёмом 23 см<sup>3</sup> и анализатор АИ-4096-3М.

Исследуемые золы нефтей после облучения как правило содержат радиоактивный натрий-24, затрудняющий выделение на спектрограммах радиоизотопов с периодами подураспада 4-5 дней и более. Многочисленные анализы озолённых нефтей с ряда месторождений показали, что спустя IO дней после облучения мешающее влияние натрия-



Рис. 2. Гамма-спектры наведенной активности озолённой нефти, измеренные при временах выдержки 6 дней (1) и IO дней (2); время измерения IO минут.

- 24, как правило, исчезает (рис.2). Этот срок и был принят за оптимальное время видержки.

Время измерения пробы озолённой нефти при прочих неизменных условиях определяется допустимой погрешностью анализа. Принятое время облучения на реакторе ИТЭФ потоком тепловых нейтронов I.2.IO<sup>I3</sup>н/см<sup>2</sup> сек составляло 20 часов. Для решения задач, связанных с идентификацией нефтей в процессе их добычи, среднеквадратическая погрешность определения концентраций элементов не должна превышать 30 %, включая погрешность отбора проб, погрешности озоления, облучения, измерения и обработки. При нейтронно-активационном анализе озолённых нефтей наименьшей интенсивностью излучения из постоянно используемых радиоизотопов характеризуется кобальт--58. образующийся из никеля-58 по ядерной реакции (n, p). Средняя квадратическая погрешность озоления при определении никеля-58 не превышает I5 %. Влияние изменения градиента нейтронного поля в объёме используемого блок-контейнера не превышает 2-3 %. Суммарная погрешность за счет неточности установки пробы на измерение и флуктуаций измерительной аппаратуры не превышает 5 %. Следовательно, для сопоставления проб озолённых нефтей одной партии

по содержанию никеля статистическая погрешность измерения его радиоизотопа не должна превышать 6-7 %. Регистрируемая интенсивность радиоизотопа кобальт-58 для указанных условий облучения и измерения в большинстве случаев составляет IO-I5 имп/мин. Таким образом, для количественного определения никеля с относительной погрешность не более 30% время измерения пробы должно составлять I5-20 минут. В соответствии с этим оптимальное время измерения было принято равным 20 мин.

Данные анализа озолённых нефтей по вышеизложенной методике показывают возможность количественного определения ряда элементов (табл. I).

Результаты многократных измерений облученных проб показывают удовлетворительную стабильность нейтронных потоков реактора по мощности и энергетическому спектру. Это позволяет решать некоторые вопросы, связанные, например, с распознаванием нефтей по микроэлементному составу, не прибегая к абсолютным определениям концентраций элементов. В качестве монитора, позволяющего учитывать возможные изменения мощности потока удобно использовать цинк, кобальт, железо. Для количественных определений кобальта, никеля, хрома, железа, скандия, цинка используются соответствующие эталоны.

Методика и порядок проведения работ (табл. 2) опробованы на месторождениях Западной Сибири и Волго-Уральской области. Её использование позволяет в сравнительно короткие сроки получать статистически представительные сведения о микроэлементном составе нефтей, выявлять закономерности распределения отдельных элементов по геологическому разрезу. Получаемая информация представляет практический интерес для ряда отраслей, связанных с поисками нефтей, их добычей и переработкой.

Литература

Арбузов В.М., Иванцов В.П. и др. Нейтронно-активационный анализ озолённых нефтей Четырманского месторождения. - В кн.: Нефтепромысловая геофизика. Вып. 6. Уфа, 1975. (Тр. Башк. иаучно-иссл. и проектн. ин-та нефт. пром.)
 Еланкова Т.Н., Бочкарев Б.Н. и др. Нейтронно-активационный анализ микроэлементов с полупроводниковой гамма-спектро – метрией. -В кн.: Новые методы и приборы ядерной геофизики. Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1971.

Данные нейтронно-активационного анализа на примере исследования озолённых нефтей Сергеевского месторождечия

элемент	содержание в 10 г нефти, г.	Чувствительность определения, г <sup>х</sup>
натрий скандий хром железо кобальт никель цинк лантан золото сурьма ртуть бром	$7.10^{-5}$ $4.10^{-9}$ $8.10^{-7}$ $4.10^{-5}$ $2.10^{-7}$ $3.10^{-4}$ $2.10^{-5}$ $1.10^{-7}$ $2.10^{-9}$ $4.2.10^{-8}$ $4.10^{-7}$ $6.10^{-7}$	7.10 <sup>-6</sup> 3.10 <sup>-10</sup> 3.10 <sup>-8</sup> 4.10 <sup>-6</sup> 2.10 <sup>-8</sup> 2.10 <sup>-6</sup> 4.10 <sup>-7</sup> 8,10 <sup>-9</sup> 8.10 <sup>-11</sup> 2,3.10 <sup>-10</sup> 1.10 <sup>-8</sup> 2.10 <sup>-8</sup>

х) Чувствительность соответствует стандартным условиям принятой методики измерения.

### Основные показатели методики нейтронно-активационного анализа нефтей

Показатель		Количественная характеристика
Вес сырой нефти для анализа	Г	8-I0
Время приготовления золы,	час	I4
Кол-во одновременно облучаемых		
зол,	ШТ	80-I00
Время облучения,	час	20 12
Поток облучения, н/см2сек		I,2.IO <sup>13</sup>
Время видержки, дни		IO
Время измерения одной пробы,	MINH	20
Время обработки одной спектро-		
граммы с учётом количествен-		
ного определния 6-8 элементов		
способом эталонов, час		I
Число определяемых элементов	-	не менее 6,включая Co,Ni, Cr,Sc, Zn.
Порог чувствительности, г		$10^{-6} - 10^{-11}$
Воспроизводимость анализа с		
учетом погрешности озоления,	%%	25–30
Численность персонала, необхо-		
димого для выполнения анализа,	чел	6-7
Кол-во анализируемых проб в го Кол-во элементоопределений	д <sup>х</sup> шт	2000
в год <sup>X</sup> , не менее Стоимость анализа одной пробы		16000
(6-8 элементоопределений) <sup>XX</sup>	руб	ő <b>.</b> 2–50

х) – с использованием одной спектрометрической позиции

XX) - по данным ориентировочного расчета, выполненного сектором экономической эффективности ВНИИНПГ.

- Лобанов Е.М., Мингалеев Г.Г. Нейтронно-активационное определение некоторых элементов в образцах сырой нефти. -В сб.: Активационный анализ элементного состава геологических объектов. Ташкент, "Фан", 1965.
- 4. Shon K.R., Filby R.H., Holler W.A. Determination of trase elements in petroleum by neutron aktivation analysis.-"Radioanal. chem.", 1970, v.6.
- Корыстелёва Н.А., Капрова Н.А. Определение элементов в коксах нефтей методом спектрального эмиссионного анализа. Куйсышев. 1968. Тр. КуйсышевВНИИП вып. 36.

В.М.Арбузов, В.П.Иванцов, Е.В.Лозин, Р.Г.Сулейманов

РАСПОЗНАВАНИЕ НЕФТЕЙ ШКАПОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПО ДАННЫМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА.

Изучению физико-химических свойств нефтей в зависимости от положения вмешающих их пород по разрезу и по площали посвящено значительное количество работ.

Особенность описываемых ниже исследований заключается в том, чтобы выяснить принципиальную возможность использования данных нейтронно-активационного анализа о микроэлементном составе нефтей с целью их распознавания при контроле за разработкой нефтяных месторождений. Целесообразность развития таких работ диктуется главным образом увеличивающимся фондом механизированных скважин. Исследование таких скважин в процессе их работы, например, с целью выделения нефтеотдающих пластов, оказывается зачастую трудоёмкой операцией, а в ряде случаев практически невозможной.

В настоящей работе рассматриваются результать нейтронно-активационного анализа озоленных нефтей Шкаповского месторождения Башкирии. Объектами разработки на месторождении являются коллекторы Д<sub>Т</sub> и Д<sub>4</sub>, в ряде скважин эксплуатируемые совместно.

Пробы нефтей отбирались на устьях скважин и хранились до начала анализа в ёмкостях, исключающих возможность химического загрязнения и улетучивания нефтей. Озоление и нейтронно-активационный анализ проводился по методике, разработанной во ВНИИНефтепромгесфизике. Золы, приготовленные из проб сырой нефти весом по 10 г., облучались в тепловом канале реактора ИТЭФ, спектры наведённой активности измерялись во ВНИИНефтепромгеофизике на полупроводниковом детекторе с использованием амплитудного анализатора типа АИ-4096М. Поток тепловых нейтронов составлял I,2.10<sup>IЗ</sup> н/см<sup>2</sup>.с, время облучения – I5 час., время выдержки – не менее IO дней, время измерения пробы – 20 мин.

Закон статистического распределения оценивался выборочно для хрома, никеля и кобальта. Полученные результать не противоречат гипотезе нормального распределения, которое на первом этапе исследования и было принято за действительное для других эле-

ментов, содержащихся в нефти. Цальнейшая статистическая обработка данных анализа своцилась к следующему. Производилась оценка среднего и дисперсии для каждого из рассматриваемых радиоизотопов по пластам. Определялись признаки, статистически значимо отличающие нефть одного пласта от нефти другого. Для этой цели использсвался критерий Стьюдента. Неслучайность расхождения дисперсий с целью введения соответствующей поправки проверялась по критерию Фишера [I]. Принадлежность исследуемой пробы к одному из двух совместно эксплуатируемых пластов оценивалась по способу конкурирующих гипотез [2]. В тех случаях, когда определялась принадлежность пробы к одному пласту при неизвестных параметрах другого, рассчитывался критерий на однородность [3].

Первая партия проб для анализа была отобрана в 1972 году по 50 скважинам; одни из них эксплуатировали пласт  $A_{1}$ , другис--пласт  $A_{4}$ . Измерения наведенной активности озоленных нефтей этой партии были выполнски лишь через 2 месяца после облучения, что эущественно сниси о информативность анализа. Нэсмотря на это, в золах нефтей уверенно определялись радиоизотопы  ${}^{60}$ со,  ${}^{65}$ сп,  ${}^{57}$ ге. Более гредставительные данные были получены по результатам анализа второй партии проб, отобранных в 1975 году по 31 скважине. Кроме указанных выше радиоизотопов определялись  ${}^{45}$ Sc,  ${}^{76}$ As,  ${}^{124}$ SC,  ${}^{140}$ La,  ${}^{198}$ Au,  ${}^{203}$ нg и некоторые другие. На всех без исключения спектрограммах определялись  ${}^{60}$ со,  ${}^{57}$ сп,  ${}^{59}$ Fe,  ${}^{51}$ сг,  ${}^{46}$ Sc и  ${}^{50}$ Ni (по ${}^{58}$ со). Анализ полученых результатов (табл. ї) псказывает, что с уменьшением глубины залегания нефти, от  $A_{I} \times A_{4}$ , в кей снижаются содержания большинства из рассматриваемых изотонов,особенно – кобальта (в 3-4 раза) и нижеля (в 2--2,5 раза). Наиболее сильными признаками распознавания нефтей ( с надёжностью не менее 0,95) являются соотношения концентраций кобальта и никеля.

Полученные результаты согласуются с данными работы [4], в которой высказано предположение о возможности аспользования анализа на вонадий для контроля за разработкой Шкаповского месторождения.

Апребирование виявленных признаков распознавание нефтей осуществля. Тось по сиважинам, эксплуатырующим пласты и Д<sub>4</sub> совместно. Результаты анализов как презило подтисрждулись герлого-истомысловыми данными.

0.90

Радиоизотопы	Пласт Д <sub>I</sub>		Пласт Д <sub>4</sub>				
	X, ZMII.	У,отн.ед	X, MMI.	У, отн.ед.			
<sup>46</sup> Sc	770	0,17	360	0,90			
51 <sub>Cr</sub>	3400	0,38	1500	0,44			
58 Ni	350	0,34	140	0,30			
59 Fe	330	0,24	250	0,60			
60 <sub>Co</sub>	2100	0.34	590	0,34			

0.60

## Характеристика озолённых нефтей Шкаповского месторождения по данным нейтронно-активационного анализа

65 Zn

1260

Х - среднее; У - коэффициент вариации.

При выполнении данных исследований геологическая служба месторождения предложила провести анализ нефтей, добываемых из скважин 80, 3II и 8I7. Указанные скважины перфорированы на известняк нижне-живетского возраста, определяемый на месторождении, как непродуктивный. Скважины отдавали нефть, в связи с чем возник вопрос о возможных перетоках нефти из Д<sub>I</sub> в нижне- живетский коллектор, разделённый от первого маломощной глинистой перемычкой. Делалось другое предположение, о возможной продуктивности нижне-живетских отложений на некоторых участках месторождения. На каждой из скважин было отобрано по 4-5 проб нефти и выполнен анализ их зол. Статистическая обработка данных с использованием шести признаков по критерию на однородность указала на принадлежность исследуемых нефтей к пласту Д<sub>4</sub> с надежностью вывода > 0.95.

Ряд скважин на месторождении опробовался дважды, первой и второй сериями исследований, с интервалом между ними в три года. Из-за недостаточной представительности измерений первой серии сопоставление анализов, выполненных в разное время, приводится только по содержанию кобальта (табл. 2). Учитывая значительный разброс содержаний кобальта по площади, средние значения опре-

Таблица 2

Сопоставление данных нейтронно-активационного анализа нефтей, отобранных в различное время

Пробы отобраны в 1972 г. 1300 1200	Пробы отобраны в 1975 г.
I972 г. I300 I200	1975 г.
1300 1200	2100
I200	2100
	I <b>5</b> 00
I300	1300
350	600
730	400
480	630
300	470
360	620
390	2400
440	580
240	420
750	590
3000	310
	750 3000

делений кобальта в рассматриваемом эксперименте оценивались по данным анализа этих же скважин. Отношения между средними для пластов Д<sub>I</sub> и Д<sub>4</sub> в первой серии замеров составило 2,5, во второй - 2,9. Статистическая обработка с использованием последовательного критерия показала чёткое разделение большинства полученных значений на две группы, соответственно рассматриваемым пластам. Исключение составляют результать анализов по скважине 720 (первый замер) и по скважине 47I (второй замер). В обоих случаях статистическая обработка с надёжностью 0.999 указывает на при – надлежность нефтей к пласту Д<sub>I</sub>, тогда как обе скважины были перфорированы на Д<sub>4</sub>. Отсутствие серии контрольных замеров не даёт права утверждать об изменении нефтей, например, в результате перетоков. Однако, приведенные данные указывают на целесообраз – ность контроля нефтей в некоторых случаях и по скважинам, эк – сплуатирующим только один пласт.

Выполненные исследования позволяют сделать следующий основной вывод: на примере Шкаповского месторождения показана возможность существования условий, при которых имеет место статистически устойчивое различие нефтей разных пластов по концентрациям содержащихся в них микропримесей; данные микроэлементного анализа нефтей могут использоваться в благоприятных случаях для контроля за разработкой месторождений.

### Литература

- I. Митропольский А.К. Техника статистических вычислений. М., "Наука", 1971.
- Гавришин А.И. Гидро-геохимические исследования с применени-'ем математической статистики и ЭВМ. М., "Недра", 1974.
- Родионов Д.А. Статистические методы разграничения геологических объектов по комплексу признаков. "Недра", 1968.
- 4. Арбузов В.М., Измайлов Ш.З., Синников Л.Л. Результать опробования нейтронно-активационного анализа по распознаванию пластовых жидкостей нефтяных месторождений. -В кн: Нефтепромысловая геофизика. Бып. 5. Уфа, 1975. (Тр. Башк. научн.-

иссл. и проектн. ин-та нефт. пром.) с.144-153.

В.М. Гавшин, В.А. Бобров, З.В. Малясова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД

### Постановка задачи

В любом объеме кандой горной породн содернится конечное число атомов того или иного химического элемента. Путем вносрочного опробования, ананиев проб и статистической обработки полученных результатов монно со временем сколь угодно приблиситься в наших оценках к истинному содернанию элемента в геологическом-теле. А чем блине оценка к истинному содернанию, тем больше "время кизни" в геохимии полученных аналитических данных и построенных на жих заключений.

В Институте теслогии и геофизики СО АН СССР, начиная с 1963г., проводится исследование распределения радиоактивных элементов в горных породах земной коры. В ряде статей, монографии и докладов на Всесовеных радиогеохимических совещаниях рассматривается поведение урана. тория и калия в геологических процессах [1,2,3 и др.]. Для того, чтобы полученные данные включились в глобальный поток геохимической информации, необходимо дать оценку качества анализов, полоденных в основу выполненних работ. Поскольку истинное содержание элемента в породе определить невозможно, качество анализов в настоядее время оценивается косвенным путем, через исследование стандартных образцов горных пород, введенных в практику геохимии после работи ферберна, опубликованной в 1951г. [4]. В нашей статье рассматривалтся результати определения радиоактивных элементов в семи метдународных стандартах из числа включенных в сводку ф. Фланагана aa 1972r. [5].

Приступая в анализу стандартных образцов, мы имели в виду, с одной стороны, аргументировать достоверность выполненных ранее и продолжающихся геохимических исследований и выяснить необходимость совершенстьования практикуемых у нас методов анализа и, с другой стороны,

внести вклад в аналие стандартных образцов горных пород, не прошедших еще аттестацию на радиоактивные элементы. Мы не следуем рекомендациям эталонировать гаммаспектрометры по стандартам [6,7], поскольку приведенные в аттестатах значения получены как среднее из анализов ряда лабораторий. Принять эти значения за истинное содерхание означает унаследовать возможные аналитические ошибки, допущенные в других лабораториях. Кроме того, использование стандартов в качестве эталонов не способствует дальнейшему уточнению величин, рекомендованных аттестатом в настоящее время.

### Техника анализа

Определение радиоактивных элементов, выполнялось на двух гамма-спектрометрических установках, собранных на основе анализаторов АИ-128, сцинтилляционных кристаллов иодистого натрия, активированного таллием, размером 150x200мм, с колодцем диаметром 70мм, со свинцовой защитой от сонового излучения. Принципиальные основы методики анализа опубликованы ранее [8]. Стандартные образци анализировались в том не рениме, что и рядовие проби. Гранит GM (70г) и сланец ТВ (65г) упаковнвались в такие ве аломиниевые контейнеры, в каких находятся эталоны (урановый и ториевый эталоны весят 72г, калиевый - 80г). Французские станцарти, расфасованные в пакеты по ЗОг, помещались в алюминиевые контейнеры прямо в упаковке и расчет содержаний в них радиоактивных элементов проводился по номинальному весу. Некоторое несоответствие в весе и объеме стандартов и эталонов привело, как мы увидим в дальнейшем, к систематическому занишению содер**х**аний К<sub>2</sub>О на 6-14%. По-видимому, по той **х**е причине некоторая ошибка вносится также и в определение урана и тория. Содертания урана оценивались исходя из предполо**т**ения о'его равновесии с продуктами распада. Контейнеры с гранитом см и сланцем ТВ парафинировались и выдеривались в течение времени, необходимого для накопления радона. Ломинесцентно-перловое определение урана и фотоколориметрическое - тория выполнено по ранее опубликованным методикам (9,10).

### Сбсудение результатов

По стандартам Центрального геологического института ГДР (GM и TB) получено полное соответствие содержаний калия эначениям, указанным в аттестате (табл.1).

Таблица 1

Содержания радиоактивных элементов в стандартных образцах Центрального геологического института ГДР

	По аттестату (1973 г)		По данн <b>им гамма</b> - спектрометриче- ского анализа ИГиГ		- По данным ломинесцент- ного перлово- го и колори- метр.анализа ИГиГ
	x	s	ž	ß	
			Гранит См		
Уран, г/т	6,8	1,6	8,6 <sup>x</sup>	0,8	8,45 8,70
Торий, г/т	35,4	4,9	29,0 <sup>x</sup>	1,8	34,0 32,0
K20,%	4,74	0,06	4,77 <sup>I</sup>	0,29	-
			Сланец ТВ		
Уран, г/т	3,4	0,6	3,1 <sup>XX</sup>	0,5	2,70
Торий, г/т	17,0	2,0	15,1 <sup>xx</sup>	1,2	17,5
K <sub>2</sub> 0,%	3,85	0,13	3,87 <sup>XX</sup>	0,13	-
Примечани	я: Ī -	средн	ее арифиетиче	CROC;	

х - по данные 26 определения;

хх - по данным 21 определения.

Торня по гамма-спектрометрическому анализу, в сравнении с аттестатом, оказывается на 18% меньше в граните и на 12% в сланце. Результать колориметрического опре-
деления тория приблицаются к рекомендованным эначениям. Если дальнейшие исследования подтвердят заницение тория при гамма-спектрометрическом анализе, то придется поставить вопрос о замене ториевого эталона. Для урана (по радир) в граните получено более высокое эначение, а в сланце - более низкое, чем указанное в аттестате; примерно такие де соотношения дает ломинесцентно-перловый анализ; по-видимому, изменять что-либо в процедуре определения урана пока нет достаточных оснований.

Для оценки положения наших определений на фоне данних, взятих для аттестации, воспользуемся значением среднего квадратичного отклонения, указанним в аттестате. Для гранита содержание урана, определенное по радид, несколько више значения  $\bar{x} + s$ , а тория – несколько ниже  $\bar{x} - s$ . Расхождение с аттестатом усугубляется при вычислении для гранита торий-уранового отношения: по нашим данным получаем 3,4 против 5,2 по аттестату. Для сланца полученные нами содержания урана и тория укладиваются в предели  $\bar{x} - s$ , а торий-урановое отношение практически не отличается от внчисленного по аттестату.

Французские стандарти (боксит Вх-N , флогопит Міса-Мд , биотит Міса-Fe , гранити GA и GH ) пока не аттестовани на уран и торий. Имеющиеся отдельние определения радиоактивных элементов далеко не согласуются мещду собой. Явная систематическая погрешность в определении калия, возникшая за счет разници в массах стандарта и эталона, не позволяет уверенно рекомендовать полученные нами цифры для аттестации стандартных образцов. Тем не менее, если в блищайшем будущем появятся рекомендованные значения для урана и тория, публикуемые результати гамма-спектрометрического анализа стандартов, несомненно, окащутся полезными (табл. П).

Авторы признательны В.В. Аносову и Н.В. Арнаутову за предоставление стандартных образцов для исследования.

Таблица П

Содердание радиоактивных элементов в стандартных образцах французского Центра петрографических и геохимических исследований

Шифр стандар <b>т</b> а	К-во анализов	Результа рометрич U,г/т	К <sub>2</sub> 0,% по атте- стату		
B <sub>X</sub> . N	7	9,0	41,2	< 0,1	0,07
Mica-Mg	9	-	-	9,44	10,0
Mica-Fe	8	86.7	<u>139,0</u> 5,1	7.87 0,42	8,80
3A	11	<u>4.9</u> 0,71	<u>15.4</u> 1,63	<u>3,87</u> 0,29	4,50
GH	9	<u>17,0</u> 1,12	$\frac{70,4}{2,50}$	<u>4,20</u> 0,23	4,76

Примечание: Верхняя строка - среднее арифметическое Нишняя строка - среднее квадратичное отклонение

- Бобров В.А., Гавшин В.М., Колбасин А.В., Разилов З.И. Латеральные неоднородности распределения урана в красноцветной толще по данным полевого радиогеохимического картирования. В кн.: Радиоактивные элементы в геологических процессах. Тезисы докладов. Душанбе, 1975, с. 85-87.
- Ножкин А.Д., Гавриленко В.А. Золото и радиоактивные элементы в полифациальных отложениях верхнего докембрия. Новосибирск, "Наука", 1976, с. 197.
- Пузанков Ю.М., Бобров В.А., Дучков А.Д. Радиоактивные элементы и тепловой поток земной коры Камчатки. Новосибирск, "Наука" (в печати).
- 4. Шоу Д.М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород.М.,"Недра", 1969, с. 208.
- Flanagan F.J. 1972 values for international geochemical reference samples.-"Geochimica et Cosmochimica Acta", 1973, vol.37, No 5, pp.11d9-1200.
- Соборнов О.П., Поляков А.И. Содержания радиоэлементов в международных геохимических стандартах и отечественных стандартных образцах горных пород. - "Геохимия", 1975, №2, с.307-312.
- Соборнов О.П. Содержания естественных радиоактивных элементов в международных и отечественных стандартах горных пород. -В кн.: Радиоактивные элементы в геологических процессах. Тезисы докладов. Душанбе, 1975, с. 204-205.
- Бобров В.А., Гофман А.М. Лабораторный гамма-спектрометрический анализ естественных радиоактивных элементов (методические разработки). Новосибирск, 1971, с. 67.

- 9. Малясова З.В. Определение микроколичеств урана в породах и минералах. – В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах, ч.П. Тезисы докладов Всесоконого совещания в г. Новосибирске. Новосибирск, 1972, с.III.
- Журавлев Р.С., Осипов Д.К., Гладких З.В. Распределение урана и тория в нефелиновых породах горы Горячей и вопросы их генезиса.- "Геохимия", 1965, №6, с. 762-766.

### ПЕРВИЧНАЯ ОБРАБОТКА ГАММА-СПЕКТРОВ С ПОМОЩЬЮ ЭВМ

В настоящее время в практике нейтронно-активационного ана – лиза широко применяются анализаторы с числом каналов до нескольких тысяч и полупроводниковые детекторы с высоким разрешением. Оперативная обработка большого количества получаемого экспери – ментального материала становится в таком случае одним из главных, если не решающим условием успешного проведения многоэлементного нейтронно-активационного анализа. Пути возможной реализации обработки гамма-спектров на ЭВМ рассматривались различными авторами. Перечень работ, посвященных данному вопросу, можно най – ти в [I и 4].

Описываемый в настоящей работе алгоритм первичного обсчета гамма-спектров является конкретной реализацией одного из этапов обработки данных с помощью ЭВМ. Для того, чтобы придать программе первичной обработки некоторую универсальность, при ее составлении не использовалась информация о форме аппаратурной линии и разрешении применяемого полупроводникового детектора. Предлагаемый алгоритм позволяет определить положение фотопиков в гаммаспектре, проанализировать их структуру (простой или сложный) и вычислить площадь фотопика.

Для определения местоположения фотопика на спектре использован метод второй производной [5]. Считаем, что пик находится в окрестностях канала ј, эсли выполняются следующие условия:

(T)

сд (j-I)>сд (j) < сд (j+I) |сд (j)|>кхФ[р (j), р (j-I), р(j+ I)], где: р(j) - счет в канале

сд ( ј)-вторая производная в канале ј

Ф - линейная комбинация счета [5]

сд (;) < 0

К - численный "коэффициент выделения".

Уменьшая величину коэффициента "к", можно выделять слабые фотопики, но при этом, как показала практика, резко увеличивается количество ложных пиков, особенно в условиях плохой статистики. Для уменьшения количества ложных срабатываний гамма-спектр предварительно подвергается процедуре сглаживания. Сравнение качества сглаживания сложных спектров полиномами степени 3, 5, 7 при длине отрезка описания от 5 до II точек подтвердило уже неоднократно отмечавшийся в литературе факт-результат сглаживания конкретным полиномом оказывается различным для разных участков одного и того же спектра. При малом числе точек сглаживания хорошо выделяются фотопики (без существенного их искажения), но в промежутках между пиками такое сглаживание зачастую оказывается малоэффективным. Увеличение же. числа то чек сглаживания вызывает уширение пика, снижает его амплитуду, на границах пика появляются выбросы, которые вызывают ложные срабатывания программы поиска. Предлагаемые в литературе методы выбора количества точек сглаживания в зависимости либо от радиуса кривизны обрабатываемого участка спектра, либо от номера канала не всегда оказываются эффективными [I].

В описываемой программе для сглаживания выбран полином 3-й степени по семи точкам, но при этом процедуре сглаживания подвергаются не значения счета в каналах, а логарифмы счета. Применение такого приема позволило резко снизить значения выбросов на границах фотопиков и выровнять эффективность сглаживания на разных участках спектра, не искажая при этом площади пиков.

Следует отметить, что алгоритм поиска, основанный на при – менении условия (I), выделяет два соседних фотопика, есля между ними наблюдается выраженный минимум – седловина.

Для анализа структури фотопика (простой или сложный) необходимо знать положение его границ, а также положение границ соседних пиков. Программой формируется массив Д [,], куда за носятся адреса вершин фотопиков и их левых границ. Левой грани цей считаем канал ј на склоне фотопика, для которого выполняется условие:

 $p(j) > p(j+I) - \sqrt{p(j+I)}$  (2) Аналогично определяется положение правых границ фотоников,

Структура выявляется при сравнении правой границы обсчитиваемого фотопика с левой границей следующего. Если эти границы перекрываются, то считаем, что два пика разрешены лишь частично, и их обработка требует сособого подхода. Более подробно работу алгоритма удобнее рассмотреть раздельно для случаев одиночного и сложного пиков.

Первый случай - пик одиночный. На данном этапе работы программы известно положение вершины фотопика и его границ. Обсчет площади пика практически сводится к нахождению линии фона (пьедестала). Описываемый алгоритм, в зависимости от конкретных условий, может провести линию фона двумя способами - в виде кубической параболы или прямой линии. Если соседние фотопики расположены на достаточном удалении от рассматриваемого, то слева и справа от пика выделяются участки, по которым методом наименьших квадратов проводится кубическая парабола, принимаемая за пье дестал. При обработке сложных гамма-спектров зачастую возникает ситуация, когда соседние фотопики разрешены полностью, но рас положены настолько близко друг к другу, что выделение между ними достаточно протяженных участков чистого фона, необходимых для проведения с хорошей точностью кубической параболы, становится невозможным. В таких случаях пьедестал фотопика аппроксимируется прямой линией. После проведения линии фона подсчет пло щади фотопика затруднений не вызывает.

Для проверки правильности разработанного алгоритма ряд спектров параллельно с машинной обработкой обсчитан вручную методом Ковелла. Расхождения полученных результатов оказались в пределах ошибки, обусловленной статистикой.

Второй случай – сложный фотопик. Как уже отмечалось выше, частично разрешенным пиком (мультиплетом) считается ряд соседних пиков, границы которых перекрываются. Если правая граница 1-го пика перекрывается с левой границей (i + 1)-го, то выполня – ется неравенство:

### н4 > н6 н4 - правая граница пика і

(3)

где:

н6 - левая граница пика і + I.

В таком случае оба этих пика рассматриваются программой как один частично разрешенный и положение его правой границы сравнивается с положением левой границы і + 2-го пика. Если оказывается, что и эти границы пересекаются, то процедура проверки продолжается до тех пор, пока не будет найдена "чистая" правая граница, а все рассмотренные фотопики объединяются в одну сложную структуру – мультиплет. Линия фона под мультиплетом проводится аналогично линии фона для одиночного пика; границами в данном случае являются левая граница первого и правая послед-

него пиког, составляющих мультиплет. В этом случае программой подсчитывается только общая площадь мультиплета, без разложения на составляющие. Опробованные нами методы разделения мультиплетов в данной программе не используются из-за низкой точности получаемых результатов и малого объема располагаемой оперативной памяти ЭВМ.

Для облегчения расшифровки спектра, а также для визуального контроля качества проведения линии фона, программа предусматривает в случае надобности возможность выведения на графопостроитель обрабатываемого спектра с выделенными пьедесталами под пиками. Пример такой выдачи приведен на рис. I.



Рис. І. Участок гамма-спектра с выделенными пьедесталами под фотопиками.

Описанный алгоритм реализован на языке Альфа. Общее время обработки одного спектра длиной 2000 каналов (считывание с магнитной ленты спектра и программы, вычисление, печать результатов) на ЭВМ М-222 составляет I-2 минуты (без вывода на графопостроитель). Ввиду особенностей Альфа-транслятора(под программу и числовые данные используется один куб оперативной памяти) программа составлена из двух независимо оттранслированных частей, записанных на магнитную ленту.Каждая из этих частей работает последовательно друг за другом; обмен данными между частями осуцествляется через магнитный барабан. Альфа-схема части программы, проводящей поиск фотопиков и их обработку, приводится в приложении.

Разработкой данной программы завершен первый этап обработки гамма-спектров, получаемых в процессе нейтронно-активационного анализа, с помощью ЭВМ.

Для конкретной ЭВМ отработана методика:

- а) автоматического поиска фотопиков;
- б) анализа структуры фотопиков
- в) построения пьедестала под пиком и подсчета площади одиночных пиков.

Программа не предусматривает разделения мультиплетов, однако и в таком виде она позволяет увеличить эффективность обработки данных по сравнению с ручным счетом приблизительно в 30 раз.

Проверка качества работы программы проведена на гамма-спектрах образцов стандартных горных пород ГДР (КН-известняк, ТВ – глинистый сланец) и США ( GSP-1- гранодиорит, ВСВ-1- базальт, G-2 - гранит). Результаты расчетов приведены в табл. І. Для сравнения в той же таблице I приведены содержания элементов в перечисленных выше стандартах горных пород, полученные авторами работ [2] и [3]. Сопоставление полученных нами результатов с данными других авторов показывает вполне удовлетворительную сходимость результатов и наглядно демонстрирует работу программы.

### Литература

- I. Экспериментальные исследования полей гамма-излучения и нейтронов. М., "Атомиздат". 1974.
- Brunfelt A.O., Steines E. Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry. Oslo, Universitetsforlaget, Oslo, 1971.

## Таблица І

#### Сравнение результатов обсчета содержаний элементов

в стандартах горных пород: а - с применением описываемой программы;

б - в тех же стандартах, приведенные в работе [2]; в -данные работы [3].

		Тантал, г/т	Гафний, г/т	Европий, г/т	Торий, г/т	Железо, %
Глинистый	a	I,38± 0;36	5,0 ± I,9	2,II ± 0,I8	I8,6 ± 2,3	4,86 <sup>±</sup> 0,22
сланец	Ó	I,39 ± 0,48	4,02 ± 0,40	I,I5 ± 0,20	I8,3 ± I,5	4,I6 <sup>±</sup> 0,4I
известняк	a	0,I9 ± 0,09	0,8	0,53 ± 0,07	2,33 ± 0,89	0,53 ± 0,05
	Ú	0,I6 ± 0,I3	0,75 ± 0,09	0,38 ± 0,07	2,5 ± 0,2	0,57 ± 0,06
гранодиорит	a	0,79 ± 0,22	I4,6 ± 3,4	2,77 ± 0,21	II7 ± 7	3,02 ± 0,17
	B	I,I	I2,4	3,I	II0,6	3,08
базальт	.а	0,93 ± 0,29	3,9 <sup>±</sup> I,I	2,48±0,28	6,62 ± 1,09	9,14 ± 0,49
	В	0,88	4,4	2,2	6,81	9,6
гранит	a	0,73 ± 0,20	6,8 ± I,8	I,69 ± 0,15	26,I ± 2,4	I,79 ± 0,II
	B	0,91	7,5	I,5	25,2	I,96

- Flanagan F.J., U.S. Geological Survey standarts-II First compilation of data for the nev U.S.G.S. rocks."Geochim. Cosmochim.Acta, 1969, v. 33, p. 81-120.
- 4. Sterlinski S. A metod for resolution enhancement of interfering peaks in Ge (Li) gamma-ray spectra."J.Radioanal. Chem," 1976, v. 31, p. 195-226.
- 5. Verheijke M.L. A computer program in ALGOL-60 for the location and evalution of peak in Ge (Li) gamma-ray spectra. "J.Radioanal. Chem.", 1972, v. 10, p. 239-314.

ПРИЛОДЕНИЕ

```
НАЧАЛО
ВЕЩ СК. *АЛЬФА*;
ЦЕЛЫЙ МАССИВ Д[1:2,1:100];
MACCHB P.B.B1[-3:2044] C[1:3], A[1:4,1:5], X[1:4],
CC[1:13],B[1:5],B1[1:5];
ЦЕЛЫЙ Т.J.К.H.H1.H2.H3.H4.H5.H6.M.HK.Ц;
EAPABAH B. 51, B1;
ПРОШЕЛУРА CГ(P);
HAYAJO
ДЛЯ I:=1,..., НК ЦИКЛ Р[I]:=LN(P[I]+1);
ПЛЯ I:=7.....НК-3 ЦИКЛ P[I-3]:=(-2×(P[I+3]+P[I-3])+
3×(P[I-2]+P[I+2])+6×(P[I-1]+P[I+1])+7×P[I])/21:
ДЛЯ I:=HK-3 ШАГ -1 ДО 1 ЦИКЛ Р[I+3]:=EXP(P[I]);
KOHEL ;
ВЕЩ ПРОЦЕДУРА СД(J);
CA: = P[J-1] + 2 \times (P[J-2] - P[J] + P[J+2]) - P[J+1];
ВЕШ ПРОЦЕЛУРА ЗН(J):
3H:=X[1]+X[2]\times(J-H3)+X[3]\times(J-H3)+2+X[4]\times(J-H3)+3;
ЕСЛИ *АЛЬФА*>0 ТО НА Л;*АЛЬФА*:=5;Ц:=0;
Л: ВВОД (В);
Вывод (В,ИСТИНА);
B1[]:=B[]:M:=B[5]:U:=U+1:HK:=B[4]-B[3]+1:
K:=0;Д[,]:=0;C[]:=0;I:=7;
Сп 0175(0016.Р.Р.О.М);
```

```
Cr(P): B[]:=P[]:
Л1:
I:=I+1;C[1]:=C[2];C[2]:=C[3];C[3]:=CA(I):
ЕСЛИ C[2]<0 AND C[1]≥C[2] AND C[3]≥C[2] TO
 НАЧАЛО
 CK := SQRT(P[I-2]+4 \times (P[I-3]+P[I-1]+P[I+1])+P[I]);
 ECЛИ ABS(C[2])≥1,3×CK TO
 НАЧАЛО
K:=K+1; H[1,K]:=I-1;
 KOHELL
 КОНЕЦ;
ЕСЛИ І<нк-8 то на л1.;
для I:=1,...,К ЦИКЛ
НАЧАЛО
J:=Д[1,I]-2;
HOKA P[J] \ge P[J-1] + SQRT(P[J-1]) HINKI J := J-1;
Д[2.I]:=J-1;
конец;
Д[2, H+1]:=HH; I:=0;
ЛЛ:
I:=I+1;CC[13]:=0;H2:=Д[2,I];
J2:
J:=A[1,I]+2;CC[13]:=CC[13]+1;
HOKA P[J]≥P[J+1]+SQRT(P[J+1]) UNKI J:=J+1;
H4:=J+1;H3:=Д[1,I];H6:=Д[2,I+1];
ЕСЛИ Н4>Н6 ТО
НАЧАЛО
I:=I+1; НА Л2;
KOHEL:
CC[6]:=*CHTMA*(J,H2,H4,P[J]);
CC[7]:=(P[H2]+P[H4])\times(H4-H2+1)/2:
CC[8]:=CC[6]-CC[7];
CC[9]:=SQRT(CC[6]+CC[7]);
J:=(H4-H2)/2:H1:=H2-J:H5:=H4+J:
CC[10]:=0;CC[2]:=H3:
ECJM 11<3 OR H5>H6 TO HA J4;
```

```
ДЛЯ J:=1,...,4 ЦИКЛ
НАЧАЛО
A[J,5]:=*CMTMA*(M,H1,H2,P[M]\times(M-CC[2])+(J-1))+
*CNFMA*(M,H4,H5,P[M]×(M-CC[2])*(J-1));
для н:=1,...,4 ЦИКЛ
A[J,H] := *CN\Gamma MA*(M,H1,H2,(M-CC[2]) + (J+H-2)) +
*CNFMA*(M.H4.H5.(M-CC[2]) + (J+H-2));
KOHEU:
СП 0100(4,A[1,1],X[1]);
ДЛЯ J:=H1,...,H2,H4,...,H5 ЦИНЛ
НАЧАЛО
CK:=3H(J);
ЕСЛИ ABS(CH-P[J])>2×SQRT(P[J]) ТО НА Л4;
KOHEU;
ДЛЯ J:=H2,..., H4 ЦИКЛ
НАЧАЛО
P[J]:=3H(J);
CC[10] := CC[10] + P[J] :
KOHELL:
 НА Л5;
 Л4:
 ДЛЯ Ј:=Н2,...,Н4 ЦИКЛ
 НАЧАЛО
 P[J] := P[H2] + (P[H4] - P[H2]) \times (J - H2)/(H4 - H2);
 CC[10]:=CC[10]+P[J];
 KOHEL;
 CC[13]:=CC[13]+100;
 J.5 :
 CC[11]:=CC[6]-CC[10];
 CC[1]:=I:CC[3]:=H4:CC[4]:=H5;
 CC[5]:=H6;CC[12]:=P[H3];
 ДЛЯ J:=2,...,5 ЦИКЛ
 CC[J]:=CC[J]+B[3]-1:
 ДЛЯ J:=1,...,13 ЦИНЛ
 НАЧАЛ
 ШИ S M(9×J,CC[J],0,0);
 KOHEL:
```

```
E У К М (125);
ECЛИ I ≪ K TO HA ЛЛ;
B1[]:=P[];
ECЛИ Ц=1 TO
HAЧАЛО
K o Д (057,1700,3333,Д[2,100]);
K o Д (056,Ц,0001,Ц);
KOHEЦ
ИНАЧЕ
HAЧАЛО
K o Д (057,1700,3333,Д[2,100]);
K o Д (056,Ц,0020,Ц);
KOHEЦ;
HA Л;
KOHEЦ *
```

### В.Г. Цимбалист

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Для успешного развития геохимии благородных металлов требуются точные методы их определения на уровне кларковых содержаний в различных природных материалах: для золота - это  $\pi \cdot 10^{-7} - 10^{-8}$ %, для серебра -  $\pi \cdot 10^{-5} - 10^{-7}$ %. Количественные определения столь низких концентраций золота и серебра в природных материалах все ещё остается трудной задачей аналитической химии. Трудности возникают как из-за сложности и разнообразия объектов анализа, так и за счет физико-химических свойств самих элементов: их соединения легко восстанавливаются до металла, сорбируются на нерастворимом остатке образца, стенках посудн.

Ранее нами били разработани различние варианти спектрохимического метода определения золота, который позволял определять его до n.10<sup>-8</sup>% в породах, минералах, природних водах [1]. Бурное развитие в 60-70 годах атомноабсорбционного енализа, в частности, появление графито вой ковети (беспламенный способ атомизации) позволило существенно упростить схеми получения концентрата для определения элементов, да и само определение.

Основной целью проведенных исследований было - повышение точности эпределения и снижение пределов обнаружения элементов. Исследовались схемы определения как из разных, так и из одной навески. Использовался спектрофотометр модель 503 фирмы Перкин-Элмер.

Для вскрития твердих образцов использовалось кислотное разлодение; золото извлекалось смесьв азотной и соляной кислотой и царской водкой. Полное разрушение силикатной основи проводилось плавиковой кислотой. Многолетний опит работи, а такие опити с активным золотом <sup>198</sup> Алдарт возмодность говорить о том, что золото и серебро при кислотном разлодении проб практически полностью переходят в раствор. Тонкое измельчение проб (до 200 меш) исключает потери элементов за счет кварцевых, окисных пленок. Нами установлено, что наблюдаемая на практике "неполнота" извлечения обусловлена потерями за счет сорбции элементов на нерастворимом остатке (рис.1). Потери за счет сорбции увеличиваются с увеличением навески, времени контакта раствора с нерастворимым остатком и зависят от характера образца. Особенно значительны потери для проб, соцеряащих глинистое вещество - это разные по составу сланцы (табл.1).

Таблица 1

	Определено золота в %% от общего содержания						
Характер пробы	непрока проб	ленная ба	прокаленная проба				
	нераств. остаток	фильтрат	нераств. остаток	фильтрат			
Черный углеродистый глинистый сланец Черный углеродистый	82	18	6	94			
сланец	80	20	3	97			
Кристаллический сланец	25	75	3	97			

Сорбция золота нерастворимым остатком сланцев

Как видно из таблици, в нерастворимом остатке остается до 80% золота. Опыты показали, что после разрушения структуры образцов прокаливанием потери за счет сорбции значительно уменьшаются. Это также видно из таблицы 1.

Метод атомной абсорбции при использовании непламенных атомизаторов внявляет довольно низкие концентрации элементов: золота - 0,001 мкг/ил., серебра - до 0,0001 мкг/мл. Однако прямое определение в растворе непосредственно после разложения геологических образцов, как правило, невозможно из-за помох от сопутствующих элементов. Особенно велики помехи от натрия, келеза, меди, никеля, кобальта. Поэтому определение микроконцентраций и серебра и золота возможно только после предварительного отделения их от сопутствующих элементов. Для отделения, а также и концентрирования золота и серебра мн использовали экстракцив. С этой цельв были испитани ряд экстрагентов: органические сульфидн (ОС) - нефтяние сульфидн и дибутилсульфид; соль четвертичного аммониевогс основания - тетраоктиламмонийбромид (ТОАБ); октилапилин (ОА) и ди-2-этилгексилдитиофосфорная кислота (Д2ЭГДТФК). Использовались растворн экстрагентов в толуоле. Было весьма заманчиво концентрировать элементн одним экстрагентом в один экстракт, тем более, что при определении в графитовой концентрировать друг на друга обнаружено не было.

Ранее [2] нами была изучена экстракция золота ТОАБом в зависимости от различных факторов. Было установлено, что золото весьма эффективно экстрагируется ТОАБом (рис.2). Козфеициент распределения D (отношение концентрации вещества в органической фазе к концентрации его в водной фазе) имеет значение порядка 1000, а в солянокислой среде он не изменяется в широком интервале концентрации кислоты. Серебро экстрагируется из этой средн с меньшим D (рис.2). Тем не менее до концентрации кислотн 4 моль/л D остается таким, что до λ (соотношение фаз водной к органической) равным 4 извлечение серебра составляет 95%. Из сопутству-**D**ЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ Существенное ВЛИЯНИЕ На экстракции оказывает делево (рис. 3, табл. 2). Испольвовался 0,01 моль/л раствор ТОАБ в толуоле. Помехи при извлечении золота модно избедать уменьшением концентрации кислоти в водной фазе(рис.3). При экстракции серебра помехи от железа весьма серьезны дале при небольших содерланиях в пробе (табл. 2). Таким образом, совместное отделение золота и серебра в один экстракт раствором ТОАБ возможно только для образцов, содержащих железа меньше 1%.

С целью совместного определения золота и серебра проведены эксперименты по экстракционному извлечению их октиланилином в зависимости также от различных факторов: кислотности среды, соотношения фаз, концентрации элементов, экстрагента. Изучено влияние других элементов на экстракцию. Установлено, что золото извлекается ОА весьма эффективно. Козффициент распределения также порядка 1000.



Рис. I Результать определения золота в зависимости от вре – мени обработки образца кислотой и величины навески ( на примере гранита), I,2 -царская водка (навески IO и IOOr соответственно); З, 4 - нвг + NaBrO<sub>3</sub> (навески IO и 5 г соответственно).



Рис. 2 Зависимость коэффициента распределения элементов от концентрации кислоты в водной фазе  $C_{MC} = 0, I \text{ мкг/мл}; \lambda = I,$ время экстракции = I мин;  $C_{TOAE} = 0, 0I \text{ моль/л}; \text{ оо } - D_{Au}$  $xx - D_{Ag}$ 



Рис. З Зависимость коэффициента распределения золота от концентраций: І -железа в водной фазе, С<sub>HC1</sub> = 2 моль/л; 2 - HC1, С<sub>Fe</sub> = I,0 моль/л

## Влияние сопутствующих элементов на экстракцию серебра

(серебро: металл = I:IOOO; отношение фаз= 1; время экстракции - I мин; введено 5 мкг серебра)

элемент	извлечено серебра, мкг						
	TOAE	OA	Д2ЭГДТФК				
никель железо кадмий кобальт медь	4,I 0,5 4,96 4,95 4,8	4,8 4,6 4,98 4,8 5,03	5,05 4,9 5,0I 5,02 4,98				

Таблица З

# Результаты определния золота и серебра из одной навески.

(введено 0,0І мкг золота -I.10<sup>-7</sup>% к исходной навеске, 0,І мкг серебра - I.10<sup>-6</sup>% к исходной навеске: Навеска IO г).

	Определено в	пробе	Определено с добавкой			
-	Au,n•10-7	Ag,n.10-6	Au, n·10 <sup>-7</sup>	Ag, n.10-6		
Гранит	2,6 (I5: T6.T)	I,2 (I5: I5.2)	3,7 (5: 17,4)	2,I (5: I5.8)		
Сланцевая порода	(7; I8,8)	I,I (7; I7,2)	I,7 (5; I9,6)	I,9 (5; I8,3)		

Примечание: первая цифра в скобках - число определний, вторая-- коэффициент вариации. В выбранных условиях (концентрация соляной кислоти 2 моль/л, концентрация экстрагента 0,5 моль/л,  $\lambda = 100$ ) золото извлекается практически полностью. Сопутствующие элементи экстракцию не уменьшают. Серебро извлекается ОА с коэффициентом распределением порядка 150-200. Сникается извлечение из растворов, содерхащих соляную кислоту выше 4 моль/л. Из сопутствующих элементов заметное влияние на экстракцию оказывает келезо (табл.2). Заметно сникает извлечение кобальт. Следовательно, использовать ОА для совместного извлечения золота и серебра в оцин экстракт мокно только при анализе проб простых по составу и с невысоким содерханием келеза и кобальта.

В Институте физико-химических основ переработки минерального сирья (ИФХИМСе) для экстракции золота и серебра били предложени дитиофосфорные кислоти. Из работ [3,4] известис, что диалкиддитиофосфорная кислота экстрагирует серебро с  $D \simeq 2000$  из разних сред, в том числе и из солянокислой. Наши эксперименти, прозеденные в условиях близких к нашим реальным растворам, подтверидают данные авторов. Даке при  $\lambda = 100$  после экстракции серебра в водней фазе практически не обнарукивается. Сопутствующие элементи на экстракции не влияют. Болото не экстрегируется заметно хуже, D - не более 150, причем экстракция реако снижается, если в растворе присутствуют железо, никель, кобальт, медь более 1% мг/мл каждого.

Последние годи в литературе появилось много работ по экстракции золота и серебра органическими сульфидами. Разработани методики, в которих отделение золота и серебра проводится экстракцией ОС (5,6). Этот класс экстрагентов привлекает своей високой эффективноотью и избирательностью по отношению к золоту и серебру. Ми использовали 0,02 моль/л раствор дибутилсульфида в толуоле и 0,1 моль/л раствор нефтяних сульфидов. Золсто практически полностью извлекается из растворов, полученных после разлодзиия проб царской водкой и переведения солей в хлериди при  $\lambda = 50$ . Серебре из таких (солянскиелих) растворов практически не экстрагируется. Но с високим D оно извлекается из азотнокислых растворов до концентреции кислоти 1,5 - 2 моль/л.

Была опробована следующая схема определения элементов ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ С ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ: НАВЕСКА 5-10г обрабативается азотной кислотой в два приема по 20-25 мл. отфильтровивается нерастворимый остаток (количественно), который озоляется и далее обрабатывается царской водкой такие в два приема по 10-15 мл. Смесь пробы с царской водкой упаривается до владных солей, которые обрабатывартся 2-3 раза концентрированной НС1 для переведения их в хлориды. Соли растворяются в 1,0-1,5 моль/л соляной кислоте, отфильтровывается нерастворимый остаток. Таким образом. в ходе анализа получается 2 раствора: азотно кислый, из которого экстрагируется серебро; и солянокислый, из которого извлекается золото. В полученных экстрактах золото и серебро определяются атомно-абсорбционным методом или распилением в пламя или в графитовой ковете в зависимости от содержания элементов в пробе. Пламенный вариант позволяет определять уверенно до 5.10-6%, вариант с графитовой коветой до 1.10-8%.

Описанная схема не безупречна. Практика показала, что при снидении концентрации серебра в водной фазе ниде 0,05 ыкг/ыл реэко падает воспроизводимость определений. Некоторые исследователи (Г.А. Валд, автореферат кандидатской диссертации, 1975г.) полагарт, что это происходит из-за помех хлор-иона. В лаборатории, где постоянно проводятся работы с соляной кислотой таких помех избелать трудно. При определении золота, когда его концентрации в водной фазе ните 0,1 мкг/мл, возрастарт потери золота за счет восстановления и сорбции на нерастворимом остатке пробы, стенках посудн. Эксперименты с активным золотом 198 А. показали. что такие потери составляют 10 и более процентов. Чтсбы избелать потерь, нулно в растворе постоянно иметь окислитель (мн использовали 2,0 моль/л соляную кислоту, насыценную хлором). А при контакте водной фазн, имеющей окислитель, с органической фазой происходит окисление сульфидов. Органическая фаза меняется по составу. Несмотря на то, что продукти окисления - сульфосоли - такие экстрагирурт золото, степень извлечения меняется, поскольку изменяется коэффициент распределения. При требуемой степени

концентрирования (в 50-100 раз) извлечение составляет не более 40%, причем от опыта к опыту невоспроизводимое.

Таким образом, в результате проведенных исследований мы остановились на следующей схеме определения кларковых содержаний золота и серебра: - навеска пробы 5-10г обрабатывается царской водкой в два риема по 15-20 мл. Пробн. содержащие глинистое вещество - сланцы - предварительно прокаливаются при 600-800°С в течение 2 часов. Смесь после слабого кипячения в течение часа упаривается до влажных солей, которые переводятся в хлоридн обработкой 3-4 раза концентрированной соляной кислотой, насыщенной хлором. Огделяется нерастворимый остаток. Фильтрат доводится до определенного объема (до 100 мл). И золото и серебро находятся в растворе в виде хлорокомплексов [AuCl<sub>4</sub>] [AgCl<sub>2</sub>]. Концентрация рабочих растворов по соляной кислоте примерно 2 - 1,5 моль/л. Из фильтрата отбирается аликвотная часть 10-20 мл для определения серебра, а в остатке раствора определяется волсто. Серебро экстрагируется ди-2-этилгексилцитиофосфорной кислотой, 0,01 моль/л раствором в толуоле, а золото 0,01 моль/л раствором ТОАБ или ТАБАХ (триалкилбензиламмонийхлорид). Экстракционное концентрирование серебра проводится в градуировочных пробирках со плифными пробками, а золото - в мерных колбах такие со плифными пробками. После перемешивания в течение 1 мин. и расслаивания фаз органическая фаза выводится фоновой кислотой в узкое горлишко колби для замеров.

Били проверени на устойчивость стандартние раствори водные и органические, относительно которих ведутся замери. Для этого были приготовлени большие объеми растворов концентрации от 0,01 до 10 мкг/мл и по золоту и по серебру. И водние и органические раствори сравнивались с вновь приготовленними перед замером. Тенценции к уменьшения концентрации элементов в органических растворах не отмечено. Наблюдались отклонения не выше 4% как в сторону завишения, так и в сторону занижения. Эти изменения ми объясняем недостаточной точностью приготовления растворов. Наблюде мия за водными растворами золота показали, что наиболее устойчиви раствори в буферной смеси: на 200 мл раствора 2 мл

насыщенного раствора NaCl, 3-5 мл хлорной воды, концентрация соляной кислоты примерно 2,0 моль/л. Такие растворы стоят без заметных изменений более года, в то время как царсководочные растворы (10% по царской водке) изменяются уже после 10-15 дней хранения. Солянокислые растворы серебра, 2,0 моль/л по нсі также хранятся без заметных изменений более 6 месяцев.

Метод определения золота и серебра проверялся в основном приемом "введено – найдено", поскольку стандартных образцов, аттестованных на золото и серебро, в нашем расположении не было (табл. 3).

Таким образом:

- проведены исследования по экстракционному извлечению золота и серебра;
- выбраны оптимальные условия для эффективного концентрирования микроколичеств элементов из сложных по составу растворов;
- разработана и внедрена в практику лаборатории методика определения золота и серебра из одной навески в разнообразных геологических пробах.

Предели обнаружения для золота 1 · 10<sup>-8</sup>%; для серебра 1·10<sup>-7</sup>%. Относительная квадратичная ошибка определений 10-25% в зависимости от содержания элементов в пробе.

Принятая схема определения отличается простотой, экспресностью.

Литература

- 1. Цимбалист В.Г. Спектрохимический метод определения микроксличеств волота. - В кн.: "Анализ и технология благородных металлов". М., "Металлургия," 1971, с.310-317.
- Цимбалист В.Г., Васильева А.А., Пещевицкий Б.И. Экстракция волота тетраоктиламмонийбромидом.-"Известия СО АН СССР," серия хим. наук. 1972, №2, с.58-64.
- Эхин Ю.М., Левин И.С., Мешкова Н.М., Козлова Н.Е. Отделение серебра от сопутствующих маталлов экстракцией ди-2-этилгексилдитиофосфатом висмута-ТАХ, Т. 30, в.2, 1975, с.261-264.
- 4. Балакирева Н.А., Новосельнева Л.А., Левин И.С. Экстранция волота ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислотой."ЗАХ," т.ЗО, в.4, 1975, с.684-688.
- 5. Хлебникова А.А. Атомно-абсорбциочное определение золота в горных породах с применением экстракции сульфидами нефти. - В кн.: Ехегодник за 1974 (отчет о работе Анстатута геохамия СО АН СССР). Новосибирск, "Наука", с.344-346.
- Клебникова А.А., Торгов В.Г. Атомно-абсорбционное определение серебра с предварительной экстракцией сульфидами нефти АХ, 1976, т. 31, в.6, 1976, с.1090-1093.

### Ю.Ф.Погребняк, В.П.Загузин, А.А.Цыренова

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА ОТЕЧЕСТВЕННОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ "САТУРН".

Несмотря на свою относительную молодость, атомно-абсорбционная спектрофотометрия как аналитический метод получила пирокое распространение в лабораторной практике, что объясняется рядом присущих ей достоинств [ I, 2, 3]. Атомно-абсорбционные спектрофотометры в массовом порядке выпускаются целым рядом зарубежных фирм. Освоен выпуск атомно-абсорбционных спектрофотометров и в СССР. Так, Киевским заводом аналитических приборов выпускается однолучевой атомно-абсорбционный спектрофотометр С-302.

Двухлучевой атомно-абсорбционный спектрофотометр "Сатурн" разработан и выпускается Северодонецким СКБ "Автоматика". Четы – рехлетний опыт работы авторов с различными моделями спектрофотометров серии "Сатурн" дает основание утверждать, что в целом это надежный и высокоэффективный прибор, по основным рабочим характеристикам не уступающий зарубежным приборам подобного класса. В то же время следует отметить, что реализация всех заложенных в приборе возможностей в условиях аналитических лабораторий, особенно производственных, существенно затруднена тем, что к прибору не прилагается методическое руковод – ство по его аналитическому применению, подобное тем, которыми снабжаются приборы фирмы "Перкин – Элмер".

Учитывая это, авторами была проведена работа по выбору оптимальных условий определения 20 элементов на спектрофото – метре "Сатурн", а также по отработке рациональных методик химической подготовки проб силикатных и карбонатных горных по – род перед измерениями. Были отработаны также методики определения макро- и микроэлементов в составе природных вод.

В процессе работи для всех 20 элементов эксперименталь – ным путем были выбраны аналитические линии, размеры щелей монохроматора, токи питания ламп с полым катодом, вид горючего и окислителя, расходы газов и определены достигаемые в этих условиях чувствительности и пределы обнаружения. Все получен-

ные данные сведены в табл. І. Учитывая, что барабан длин волн спектрофотометра "Сатурн" проградуирован в относительных еди ницах, в табл. I даны также деления барабана длян волн для всех 20 элементов. При определениях в абсорбционном режиме используются лампы с полым катодом ЛСП - І, разработанные и выпускаемые ВНИИ оптико-физических измерений (г. Москва). Благодаря некоторым конструктивным отличиям (массивный медный радиатор полого катода с сильно развитой ребристой поверхностью дает возможность использовать относительно большие токи питания без существенного уширения спектральных линий) лампы типа ЛСП-І позволяют получать интенсивные и стабильные световые потоки; 10 таким параметрам, как время выхода на режим и яркость они превосходят соответствующие лампы фирмы "Перкин- Элмер". Элементы литий, натрий, калий, рубидий, стронций определяются в эмиссионном режиме. В качестве горючего газа во всех случаях используется ацитилен марки "светильный"; при работе в режиме эмис--сии для уменьшения самопоглощения щель горелки устанавливается перпендикулярно оптической оси прибора. Расход окислителя при определении всех элементов постоянен и составляет 800 л/час для вохдуха и 540 л/час для закиси азота. Оптимальное соотношение горрчего газа и окислителя постигается регулировкой подачи горючего газа.

При определениях концентраций макро- и микроэлементов в составах силикатных и карбонатных горных пород, а также при – родных вод рекомендуется использовать следующие методики хи – мической подготовки проб перед измерениями:

I. При определениях титана, алыминия, железа, марганца, магния, кальция в ходе полного силикатного анализа навеска пробы 0,5 г сплавляется в платиновом тигле с 3 г карбоната натрия при температуре 900°С; сплав выщелачивается 30 мл разбавленной I : I соляной кислоты и после отделения окиси кремния переводится в колбу ёмкостью 200 мл. После определения титана из раствора отбирается аликвота 50 мл и перевсдится в колбу ёмкостью 200 мл, откуда определяются алюминий, железо, марганец, магний, кальций. Растворы сравнения готовятся разложением в аналогичных условиях серии навесок стандартных горных пород - СГ-I, СГ-2, СТ-I, СГД-I, СА-I, СИ-I. Для повышения точности определений все рабочие и стандартные растворы содер-

## Таблица 1

## Оптимальные условия измерений на спектрофотометре "Сатурн"

Элемент	Линия, нм	Барабан, дел.	Ток ЛСП-1, ма	Щель, мм	Окис чи- тель	Ацети- лен л/час	Чувст. мкг/мл	Пред. обн. мкг/мл
Литий	670,8	902	Эмиссия	0,1	Воздух	130		0,002
Натрий	589,0	768	Эмиссия	0,1	Воздух	130		0,01
Калий	766,5	1059	Эмиссия	0,1	Воздух	130		0,006
Рубидий	780,0	1082	Эмиссия	0,1	Воэдух	130		0,02
Медь	324,8	357	20	0,1	Воздух	140	0,09	0,009
Бериллий	234,9	221	30	1,0	Зак. азота	360	0,04	0,005
Магнии	285,2	298	15	0,2	Воәдух	140	0,01	0,003
Кальций	422,7	507	15	0,1	Воздух	140	0,10	0,05
Стронций	460,7	566	Эмиссия	0,1	Зак. азота	310		0,02
Цинк	213,9	190	20	0,5	Воздух	140	0,03	0,008
Кадмий	228,8	211	15	0,1	Воәдух	150	0,03	0,01
Аломиний	309,3	334	25	0,2	Зак. азота	330	1,0	0,30
Свинец	283,3	294	30	0,2	Воәдух	150	0,56	0,06
Хром	357,9	407	30	0,2	Sak.	310	0,10	0,03

Продолдение таблицы 1

Элемент	Линия, нм	Барабан, дел.	Ток ЛСП-1, ма	Цель, мм	Окисли- тель	Ацети- лен л/час	Чувст. мкг/мл	Пред. обн. мкг/мл
Молибден	313, 3	339	30	0,2	Зак. азота	330	0,15	0,03
Марганец	279,5	289	30	0,2	Воәдух	140	0,06	0,02
Телево	248,3	240	30	0,1	Воздух	140	0,12	0,03
Титан	264,3	416	30	0,5	Bax.	330	2,5	0,60
Кобальт	240,7	231	30	0,2	<b>арота</b> Воздух	135	0,08	0,04
Никель	232,0	217	30	0,1	Воәдух	140	0,10	0,05

жат одинаковые количества соляной кислоты – 10%. При определении кальция для подавления химических помех в рабочие и стандартные растворы вводится стронций в количестве I мг/мл.

2. Для определения натрия и калия навеска пробы 0,1 г разлагается в платиновой чалке смесью плавиковой (5 мл) и хлорной (5 мл) кислот. После отгонки хлорной кислоты и перевода перхлоратов в хлориды выпариванием с IO мл соляной кислоты содержимое чашки переводится в колбу ёмкостью 200 мл. Растворы сравнения также готовятся разложением серии навесок стандартных горных пород. Все растворы содержат IO% соляной кислоты; для подавления ионизационных помех в растворы добавляется литий в количестве I мг/мл. Минимально определяемые концентрации макроэлементов в горных породах при использовании вышеприведенных методик химической подготовки даны в таблице 2.

3. При определении в пробах горных пород микроэлементов (лития, рубидия, меди, бериллия, стронция, цинка, кадмия, свинца, хрома, молибдена, кобальта, никеля) навеска пробы 0,5 г. разлагается в платиновой чашке смесью IO мл плавиковой и IOмл хлорной кислот с последующим переводом в хлориды выпариванием с IO мл соляной кислоты. Содержимое чашки переводится в колбу ёмкостью 50 мл; все растворы также содержат IO% соляной кислоты. Растворы сравнения готовят из хлоридов соответствующих металлов мар – ки "х.ч."; содержания определяемых элементов в ряду стандартных растворов – 0, I, 2, 5, IO, 2O, 3O, 4O, 5O мкг/мл.

В качестве противоионизационного буфера при определениях лития, рубидия, стронция, добавляется цезий (I мг/мл). В связи с тем, что стронций определяется в высокотемпературном пламени ацитилен- закись азота, противохимический буфер не нужен.Минимальные концентрации микроэлементов, определяемые при приме нении данной методики химической подготовки проб горных пород, приведены в таблице 3. В случае обнаружения в рабочих растворах повышенных концентраций как микроэлементов, так и перечисленных выше макроэлементов, выходящих за пределы используемого ряда стандартных растворов, производится их разбавление 10% раствором соляной кислоты, содержащим необходимые буферные добавки (а в случае макроэлементов и соответствующие количества карбоната натрия). Для увеличения линейности калибровочных графиков при определениях повышенных содержаний элементов рекомендуется

Таблица 2

Минимальные определяемые на приборе "Сатурн" концентрации макро- и микроэлементов в составе горных пород (в ъ 10<sup>-3</sup>вес.%).

, Na	I K	i Mg	l Ca	Al	j Mri	Fe	, Ti	Li	1 Rb
2,0	1 1,2	p,48	8,0	48,0	13,2	4,8	148,0	0,02	10,2
l Cu	l Be	Sr	Zn	Cd	IPb	Cr	I Mo	I Co	Ni
10,09	10,05	0,2	0,08	0,1	10,6	D,3	10,3	1 0,4	0,5

Таблица 3

Минимальные определяемые на приборе "Сатурн" концентрации макро- и микроэлементов в составе природных вод (мкг/л)

Li	i Na	K	I Rb	l Cu	I Be	I Mg	l Ca	Sr	Zn
10,1	10,0	6,0	11,0	þ,45	0,25	13,0	50,0	1,0	10,4
Cđ	Al	Pb	Cr	Mo	I Mrc	lFe	) Ti	iCo	l Ni
0,5	15,0	13,0	1,5	n,5	11,0 1	1,5	130,0 1	12,0	2,5

работать с развернутой перпендикулярно оптической оси прибора горелкой.

4. При определениях в составе природных вод макроэлементов кальщия, магния, натрия и калия измерения проводятся непосредственно из проб вод: в случае необходимости пробы разбавллются дистиллированной водой. Растворы сравнения готовятся из хлоридов соответствующих элементов; стандартный ряд растворов со держит 0, I, 2, 5, IO, 2O, 3O, 4O, 50 мкг/мл определяемых металлов. Как рабочие, так и стандартные растворы содержат в качестве противоионизационного буфера литий и в качестве противохимического буфера - стронций в количествах I мг/мл. Іля определения в составах природных вод микроэлементов - лития, рубидия, меди, бериллия, стронция, цинка, кадмия, алюминия, свинца, хрома, молибдена, марганца, железа, титана, кобальта, никеля - проволится их предварительное концентрирование из I л фильтрованной волы выпариванием до сухого остатка. Разложение сухих остатков и приготовление растворов сравнения ведется также, как при определении микроэлементов в составе горных пород; объем конечного раствора 50 мл. В качестве противоионизационного буфера используется цезий (І мт/мл). Минимальные определяемые по данной методике концентрации элементов в составе природных вод приведены в таблице 3.

В заключение следует отметить, что во избежание появления неселективных помех суммарные содержания солей в анализируемых растворах не должны превышать %. Если содержания солей в расворах выше, следует либо разбавлять растворы, либо использовать имеющуюся на приборе 'Сатурн' систему учета неселективных по мех с деётериевой лампой.

### Литература

- I. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., "Наука," 1966.
- 2. Славин У. Атомно-аборбционная спектрометрия. Л., Изд-во ин. лит-ры, 1971.
- 3. Полуэктов Н.С. Метод анализа по фотометрии пламени. М., "Наука", 1967.

## УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПОЛЕВОГО НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА НА АЛЮМИНИЙ, КРЕМНИЙ И НАТРИЙ

Применение ядерных методов в полевых условиях даёт возможность получать информацию на месте, оперативно её использовать при наименьших затратах труда и времени.

Авторами настоящей работь создана установка, позволяющая проводить нейтронно-активационный анализ (НА) на некоторые элементь непосредственно в полевых условиях.

Установка состоит из трёх основных узлов (рис. I): блока облучения, блока детектирования и системы транспортировки пробы в позиции облучения и измерения.



Рис. I. Схематическое изображение полевой нейтронно-активационной установки. I – бак, 2 – основание блока источников, 3 – блок источников, 4 – источник нейтронов, 5 – рабочий канал, 6 – монокристалл, 7 – фотоэлектронный умножитель, 8 – центрирующий вкладыш, 9 – защитный домик, IO – стакан, II – основание, I2 – ведомая зубчатка, I3 – штанга, I4 – вилка штанги, I5 – ось, I6 – захват, I7 – проба, I8 – ведущая зубчатка, I9 – цепь, 20 – стойка, 2I – рукоятка, 22 – противовес, 23 – амортизатор, 24 – свинец.

Блок облучения представляет собой стальной бак (I) размером

70х70 см и высстой 50 см. В этот бак фиксированно устанавлива – ется основание (2) блока источников, а на него – собственно блок источников нейтронов (3). Блок (2) изготовлен целиком из оргстекла; блок (3) в зависимости от назначения может представлять собой или блок-замедлитель нейтронов, или блок быстрых нейтронов (см. ниже). В блоке (3) имеется два вертикальных канала, в которые устанавливаются нейтронные источники (4). Центральный рабо – чий канал (5) имеет диаметр около 70 мм и служит для помещения пробы на активацию. Свободное пространство в баке после установки блоков (2) и (3) заполняется водой.

Елок детектирования состоит из гамма-сцинтиллятора и регис трирующего прибора. Гамма-сцинтиллятор представляет собой сборку, состоящую из монокристалла (6) иодистого натрия, активиро ванного таллием, размером I60х200 мм с колодцем диаметром около 70 мм, и фотоэлектронного умножителя (7) ФЭУ-49. Монокристалл и ФЭУ помещены в свинчивающуюся обойму. Защитный домик (9) выло жен из свинцовых колец высотой 5-7 см. Кольца имеют совмещающиеся пазы и выступи, что исключает появление целей и просветов в защите. Толщина защиты - IO см. В центральное отверстие верхнего кольца помещается тонкостенный дюралевый стакан (IO), опирающийся на кольцо закраиной и не доходящий до дна колодца монокристалла несколько миллиметров. Стакан предохраняет монокрис талл и ФЭУ от сотрясений при установке пробы на измерение.

Регистрирующим прибором служит анализатор импульсов АИ-I28-2 с выводом информации на цифропечать. Питание анализа – тора осуществляется в полевых условиях от электробензоагрегата мощностью I-2 квт, питание ФЭУ – от сухих батарей.

Система транспортировки проб – ручная, механическая. Она смонтирована на основании (II) из стального уголка и укрепляется с помощые болтов на коробке блока источника и на защитном домике. В центральной части основания укреплена ведомая зубчатка (I2), на которую жёстко посажена штанга (I3), оканчивающаяся П-образной вилкой (I4). На оси (I5) укреплен захват (I6), имеющий три пружинных лапки для удержания баночки с пробой или держателя керна (I7). Захват приводится в действие нажатием его головки. Ведомая зубчатка связана с ведущей (I8) цепью (I9) и крепится на стойке (20). Вся система приводится в действие рукояткой (21). При переносе пробы из одной позиции в другую она

описывает полуокружность, сохраняя при этом вертикальное поло жение, и в верхней точке проходит в растворе П-образной вилки.

Назначение противовеса (22), амортизаторов (23) и свиндовой защиты вряд ли следует пояснять. Положение противовеса можно регулировать в зависимости от веса пробы.

В полевых условиях блок источников и защитный домик размещаются в неглубоких колодцах. Эго снижает собственный фон установки и уменьшает опасность облучения персонала.

Установка предназначена для анализа проб (порошковых и \_щебёнки), а также керна диаметром ~40 и ~60 мм на алиминий, кремний и натрий.

Нейтронно-активационное определение алыминия основано на ядерной реакции  ${}^{27}$ Al(n,  $\delta$ ) ${}^{28}$ Al, идущей на тепловых нейтронаź, кремния – на реакции  ${}^{28}$ Ei(n,p) ${}^{28}$ Al, идущей на бистрых нейтронах. В результате этих реакций образуется один и тот же изотоп – алыминий-28. Как известно, для раздельного определения этих элементог пробу необходимо облучать дважды: один раз потоком медленных, а второй раз – потоком быстрых нейтронов (в кадмиевом экране).

Градуировка установки по алиминию и кремнию производится эталонными пробами из экислов этих элементов. Изготовлено по два эталона весом по 330 г на каждый элемент. Эталоны помещаются в полиэтиленовые баночки диаметром эколо 70 и высотой около I20 мм (объём 250 см<sup>3</sup>). Наличие дублирующах эталонов цаёт ьоз – можность увереннее определять необходимые козффициенты при расчётах концентраций алиминия и кремния, а также всегда иметь запасной эталон в случае нарушения режима облучения или измерения при градуировке. Одинаковые веса эталонов упрощают расчёты.

В отличие от других установок аналогичного назначения, где оба облучения проводят в одном и том же блоке-замедлителе ( с кадмиевым экраном и без него), данная установка имеет два отдельных блока облучения: блок медленных нейтронов и блок быст – рых нейтронов. Блоки имеют одинаковые габариты и взаимозамениемые.

Блок медленных нейтронов (блок МН) целиком изготовлен из оргстекла. Каналы для нейтронных источников расположены на диаго – налях верхней плоскости блока, в I см от рабочего канала. Этим достигнуто наибольшее удаление источников от краев блока (65 мм),

что создаёт хорошие условия для замедления нейтронов. Для под – тверждения этого положения проводилась активация двух эталонных проб на алиминий один раз в блоке МН, установленном в бак (I), не залитый водой, и второй раз – когда в бак была залита вода. Активация обежх проб по медленным нейтронам во втором случае увеличилась незначительно – на 2%. Следовательно, вода, залитая в бак, не оказывает существенного замедляющего действия на нейтроны и служит только защитой.

Елок быстрых нейтронов (блок ЕН) изготовлен из листового винипласта. Рабочий канал и каналы для нейтронных источников выполнеты из кадмия, причём источники вплотную примыкают к рабочему каналу (к пробе). Сам блок ЕН водой не заполняется, но в рабочем положении он окружён водой, залитой в бак. Вода служит в некоторой степени отражателем быстрых нейтронов. Это подтверждают данные измерений наведенной активности двух кремниевых эталонов по схеме, описанной выше для блока МН. Активацая по быстрым нейтронам в блоке ЕН, помещенном в воду, увеличилась на 5% по сравненые с активацией в отсутствии воды.

Убедиться в преимуществе использования двух блоков для облучения нетрудно, проанализировав известные формулы [I] для расчёта концентраций альминия и кремния. Так, для случая, когда используется только один блок МН (облучение пробы по общепринятой методике - с кадылам и без него), формулы имеют следующие коэффициенты:

$$P_{Al_20_3} = \frac{14 - B}{(1 - k)N_{Al}} \cdot 100 = \frac{0.984 - B}{2500} , \qquad (1)$$

$$P_{SiO_2} = \frac{B - kA}{(1-k) N_{Si}} \cdot 100 = \frac{B - 0.047 A}{447}$$
, (2)

$$k = \frac{N_{A1}^{Cd}}{N_{A1}} = 0,047 , (3) \qquad 1 = \frac{N_{S1}^{Cd}}{N_{S1}} = 0,98 (4)$$

Здесь: А - скорость счёта (без фона) от проби, облученной медленными нейтронами, В - то же по быстрым нейтронам (в кадмиевом экране), N<sub>Al</sub> и N<sub>Si</sub> - соответственно скорости счёта от эталонных проб из окислов алиминий и кремния после облучения их медленными нейтронами, N<sub>Al</sub> и N<sub>Si</sub> - то же в калмиевом экране.

Если же облучение проб медленными нейтронами проводить в блоке МН, а быстрыми – в блоке БН (естественно, величины В, N<sub>Al</sub> и N<sub>Si</sub><sup>Cd</sup> необходимо взять по измерениям в этом блоке),то выражения для расчётов концентраций алиминия и кремния приобретут иной вид и другие коэфрициенты:

$$P_{A1_20_3} = \frac{A - B/1}{N_{A1} - N_{A1}^{Cd}/1} \cdot 100 = \frac{A - 0.736 B}{2630} , \qquad (5)$$

$$P_{SiO_2} = \frac{B - kA}{(1 - N_{Si}/N_{A1})N_{Si}^{Cd}} \quad 100 = \frac{B - 0.0087 A}{527}$$
(6)

Нетрудно заметить, что формула (6) получила значительный выигрыш по сравнению с формулой (2): в ней значительно уменьшился коэффициент при величине A (с 0,047 до 0,0087), являющийся поправкой на активацию алюминия при облучении пробы быстрыми нейтронами. Это означает, что в блоке БН активируется, главным образом, кремний, и при расчетах его концентраций по формуле (6) основную роль играет величина B, а поправка за активацию алюминия незначительна (500 ÷ 800 при значениях величины B = = 40000 ÷ 90000). В принципе, этой поправкой можно пренебречь или считать её постоянной, и для определения только одного кремния облучать пробу один раз – в блоке БН.

Формула (5) в сравнении с (1) выиграла незначительно: вели – чина А, характеризующая в основном концентрацию алюминия, ис – пользуется при расчётах по этой формуле полностью, а не на 98%, как в формуле (1); зато величина В, отвечающая концентрации кремния – лишь на 73%. Это несколько способствует повышению точности- определения алюминия.

Всё вышеизложенное привело к созданию установки с двумя блоками облучения.

Для работы были выбраны следующие временные режимы: время облучения t<sub>обл</sub> = 9 мин., время перерыва t<sub>пер</sub> = IO сек., время измерения наведенной активности t<sub>изм</sub> = 9,8 мин. (по таймеру АИ-I28-2). Фотопик, обусловленный алыминием-28 (E<sub>f</sub> = I,78 МаВ), суммировался по выбранным одиннадцати каналам. Контроль стабиль-
ности каналов осуществлялся калиевым препаратом по гамма-излучению калия-40 (Е  $_{f}$  = I,46 МэВ), при этом контролировалось не только положение пика, но и его величина.

Применяемые плутоний-бераллиевые источники (две ампулы)имеют общий выход 8,6 · 10<sup>6</sup> нейтр/сек.

Пробы (порошковые и щебенка) помещались в полиэтиленовые баночки (см. выше), керн – в стаканы из оргстекла толщиной I,5-2 мм. Большая часть стенок стаканов выфрезерована, оставлены лишь узкие вертикальные перемычки. В рабочем положении баночки удерживаются лапками захвата за навинчивающуюся крышку, стаканы – за специальную головку.

В связи с тем, что эталонь (окиси алюминия и кремния) имеют иную плотность и вещественный состав, чем пробы – порошок, щебенка, керн (к тому же,керн может быть двух диаметров – 40 и 60 мм) – необходимо было определить коэффициенты, учитывающие эти параметры. Для этого заранее подбирался керн, характеризующий основные разновидности пород района работ: 10 отрезков керна диаметром 60 мм и 10 отрезков диаметром 40 мм. Длина керна – 10-12 см. По возможности керн выбирался правильной формы и однородным по составу.

По эталонным пробам определялись коэфициенты к формулам (5) и (6), которые использовались для расчётов концентрации алюми – ния и кремния сначала в керне, а затем – в щебенке и порошке, полученных из этого керна. Завершающим этапом этык исследований было сопоставление данных активационногс анализа проб (каждая проба анализировалась 2-3 раза) с данными химъческого анализа (анализы проведены Л.С. Зоркиной) и определение коэффициентов, увязывающих эти данные между собой. Впоследствии эти коэффици – енты вводились в результате расчётов помимо поправок на вес пробы.

В полевых условиях анализировался только керн. Как правило, не менее 10% проб проверялось на воспроизводимость анализа. В табл. І приводятся такие данные для керка диаметром 60 я 40 мм. Относительная средняя квадратическая погрешность этик измерений не превышает 3% по алиминию и 6% по кремнию.

Для определения натрия используется ядерная реакция  ${}^{23}$ Na(n,t)  ${}^{24}$ Na, идущая на тепловых нейтронах (T = 15 час,  $E'_{5} = 1.4$ ;  $E''_{7} = 2.75$  МэВ). Нейтронно-активационная установка при

Табл. І

#### Воспроизводимость

определения алкиминия и кремния по НА

₩ T			алюм	иний		кремний				Диа- метр.
11/11	проов	P <sub>1</sub>	P2	P	ΔP	P <sub>1</sub>	P2	P	ΔP	MM
I	I47	I3,5	I3,9	I3,7	0,2	53,7	54,5	54,I	0,4	60
2	I50	I3,0	I3,9	I3,4	0,45	7I,8	72,I	7I,95	0,15	
3	I52	IO,8	II,O	10,9	0,I	67,4	68,I	67,7	0,35	1
4	I56	II,I	II,6	II,3	0,25	35,0	35,8	35,4	0,4	
5	I66	I4,0	I2,7	I3,3	0,65	33,7	36,0	34,8	I,I5	
6	I68	I5,9	I6 <sup>-</sup> ,0	I5,9	0,05	50,0	52,0	5I,O	I,0	
7	206	I2,5	I2,0	I2,2	0,25	38,5	42,0	4I,2	0,75	
Cp. KBAAD. OM. M = 0,4% Al203 $m = 0,82\%$ Si02Cp. OTH. KB. OM. $\delta = 3,0\%$ OTH. $\delta = 1,6\%$ OTH.							<sup>0</sup> 2 1.			
I	I70	I5,9	16,2	116,0	0,15	47,4	46,6	47,0	0,4	40
2	I72	I5,4	I4,2	I4,8	0,4	45,I	46,8	45,9	0,8	1
3	I74	I4,6	I4,6	I4,6	0,0	45,2	47,3	46,3	I,0	
. 4	I78	I3,9	I3,7	I3,8	0,22	53,4	62,2	57,8	4,4	
5	I80	I3,4	I3,6	I3,5	0,22	65,2	67,I	66,I	0,9	
6	I82	I9,2	20,I	19,6	0,45	64,3	62,5	63,4	0,9	
7	I88	I4,5	I4,6	I4,55	0,05	38,9	40,6	39,7	0,85	
8	I90	I0,9	II,45	II,I	0,25	69,4	68,5	68,9	0,45	
9	I98	I6,4	I8,2	I7,3	0,8	76,2	60,6	68,4	7,8	
IO	200	9,9	IO,8	IO,4	0,45	88,2	83,7	85,9	2,2	
II	217	I6,8	I7,6	17,2	0,4	46,6	51,4	49,5	2,9	

 $m = 0,4\% \text{ Al}_{2}0_{3}$ 

 $m = 3,3 Si0_{2}$ 

δ = 2,85% OTH.

δ = 5,7% отн.

этом дополняется ещё двумя замедляющими блоками.

Так, блок для облучения проб и керна диаметром ~ 60 мм представляет собой кассету из лести стаканов, изготовленных из оргстекла и расположенных по окружности вокруг трубки-держателя нейтронных источников. Внутренний диаметр стаканов - около 70 мм, высота - 200 мм. В стаканы помещаются на активацию исследуемые образцы, в центральную трубку - нейтронные источники. Стаканы и трубка фиксировано устанавливаются в обйму, также изго товленную из оргстекла, а вся кассета целиком - в воду.

Блок для облучения керна диаметром 40 мм имеет аналогичное устройство и включает восемь стаканов.

Для получения калибровочного графика по натрию использова – лось I4 порошковых проб пород с известными цанными пламенно-фотомстрического анализа, причём IO проб проанализировано дважды. Содержание Na<sub>2</sub>O составляет в них от 2 до 4,4%. Для порошковых проб и керна диаметром 60 мм эти пробы, используемые в качестве эталонных, имели вес 330 г, для малого керна – I75 г.

Время облучения составляло IO час.,  $t_{\text{пер}} = \text{IO}$  час.,  $t_{\text{изм}} = 28$  мин. Перерыв в IO часов необходим для исключения влияния марганца-56, образующегося из железа по реакции  ${}^{56}\text{Fe}(n,p){}^{56}\text{Mn}$ и из марганца по реакции  ${}^{55}\text{Mn}(n, f){}^{56}\text{Mn}$ . (T = 2,56 час.,  $E_{d} = 0,84$ ;  $E_{e}^{*} = 1,81$ ;  $E_{e}^{*} = 2,13$  МэВ).

Фотопики, обусловленные линиями гамма-излучения натрия-24, суммировались по выбранным одиннадцати каналам для каждого пика. В чистый счёт (без фона) вводились поправки за вес пробы и за распад натрия-24. Как показали измерения, наведенная активность натрия-24 за 3 и 4 часа (время, необходимое для измерения соответственно шести и восьми проб) падает на I2-I3 и I7-I8%. Приняв условно, что падение активности за время, меньшее одного периода полураспада, происходит линейно, поправки за распад можно вносить пропорционально времени. Так, для второй измеряемой пробы поправка составляет I,025; для третьей - I,050 и т.д.Ланные НА проб с известным содержанием натрия приводятся на рис. 2. Из рисунка видно, что корреляция скоростей счёта наведенной активности и концентрации натрия весьма удовлетворительная. Порог чувствительности оценен нами в 0,2-0,3% №а<sub>2</sub>0.

Для расчёта концентраций натрия при полевом НА керна использовались суммарние скорости счёта по обоим фотопикам. Кроме того, расчёты дублировались по наиболее чёткому первому пику.

Данные по воспроизводимости НА керна приводятся в табл. 2.



Рис. 2. Данные НА натрийсодержащих проб. а – по пику в области энергии I,4 МэВ; б – то же 2,75 МэВ, (I), суммарная актив – ность по обоим пикам (2).

Табл. 2

Воспроизводимость определения натрия в керне по НА

Ne	Ne		ø	60 mm		Про-			Ø 40 м	M	
п/п	про-	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P	ΔP	бы	P <sub>1</sub>	P2	P	Å₽	
I	147	4,6	4,5	4,55	0,05	171	4,65	4,7	4,65	0,03	
2	I49	I,3	I,3	I,3	0,0	I73	5,5	5,5	5,5	0,0	
3	I50	5,5	5,6	5,55	0,05	I78	4,2	4,5	4,35	0,I5	
4	I55	3,7	3,3	3,5	0,I	I82	0,55	0,5	0,5	0,02	100
5	I66	3,0-	2,9	3,0	0,05	I87	8,I	8,3	8,2	0,I	
6	202	0,9	0,95	0,92	0,02	220	2,3	2,4	2,35	0,05	
7	203	0,27	0,27	0,27	0,0					-	
- 8	205	5,75	5,65	5,7	0,05				4		
	$m = 0,058\% \text{ Na}_20$ $m = 0,095\% \text{ Na}_20$										
			δ = 1,	,87% or			8 = 2	2,21% (	DTH		

Данная установка может быть использована для определения фтора. Нейтронно-активационное определение фтора основано на ядерной реакции <sup>19</sup>F (n, $\sim$ )<sup>16</sup>N, (T = 7,3 сек, E'<sub>s</sub> = 6,I3;E''<sub>s</sub> = 7,I MaB), идущей на быс.рых нейтронах.

Облучение проб быстрыми нейтронами проводилось нами в блоке быстрых нейтронов. В качестве детектора использовались два монокристалла иодистого натрия диаметром I50 и высотой I00 мм, совмещенных тордами (расстояние между кристаллами ~70 мм).Применение двух детекторов вызвано тем, что геометрия монокристалла с колоддем, хорошо разрешающая линии алюминия-28 и натрия-24, слабо разрешает жесткое гамма-излучение азота-I6.

На рис. З приводится калибровочный график, полученный по двум независимым измерениям, для искусственных проб, составленных из смеси цемента и флюорита (Са F<sub>2</sub>), и содержащих 0,I; 0,5 и I,0% F.



Рис. 3. Ланные НА фторсодержащих проб: а) искусственных, б) естественных фосфорсодержащих проб пород.

Порог чувствительности может быть оценен в 0,05-0,07 % F при десяти циклах измерений (t <sub>акт</sub> = t<sub>изм</sub> = 27 сек, t<sub>пер</sub> = 3 сек). Для шести проб с известным содержанием фосфора, любезно предо - ставленных В.В. Ревердатто, концентрации фтора (в условных процентах), определенные по этому графику, коррелируются с концентрацией фосфора. Наличие корреляции между этими элементами отмечено многими исследователями в том числе и в работе [2].

Таким образом, созданная и опробованная в полевых условиях нейтронно-активационная установка позволяет проводить экспрес – сный количественный анализ на три элемента – алюминий, кремний и натрий. Отметим также, что нейтронно-активационному анализу керна предшествует гамма-спектрометрический на естественные радиоактивные элементы – уран (по радлю), торий и калий, также проводимый в поле [3]. Как показал опыт, при посменной работе в течение светлого времени суток можно провести I2-I5 анализов на алюминий и кремний и 6-8 анализов на натрий. Кажущаяся дли – тельность полного цикла анализа на натрий (IO часов – облучение, IO часов – охлаждение) компенсируется тем, что облучение производится в ночное время, а во время охлаждения облученных проб проводятся анализы на алюминий и кремний.

Возможности полевого нейтронно-активационного анализа не исчерпываются определением алюминия, кремния, натрия и фтора; без каких-либо переделок эта установка может быть использована для анализов на марганец, медь, а после некоторой реконструкции и использовании более мощных и новых типов источников (например, калифорния-252) [4] или генераторов нейтронов с выходом ~10<sup>9</sup> нейт/сек [5] – для определения магния, железа, кальция и некоторых других элементов. Увеличение потоков нейтронов позволит не только расширить круг анализируемых элементов, но и значи – тельно' понизить пороги чувствительности анализов.

В заключении авторы приносят благодарность И.П. Молочаеву за участие в конструировании и изготовлении установки, а также А.А. Ефимову за участие в проведении измерений.

#### Литература

I. Бланков Е.Б., Бланкова Т.Н., Русяев В.Г., Якубсон К.М. Нейтронный активационный анализ в геологии и геофизике. М., "Наука", 1972. 327 с.

2. Ядернофизические методы опробования скважин на месторождениях фосфоритов, апатитов и плавикового шпата. Алма-Ата, КазВИРГ, 1975. 211 с. 3. Бобров В.А., Вахтин Б.С., Гавшин В.М., Иванов В.С., Стёпин А.С. Полевой анализ керна на гамма-спектрометической установке. – В кн.: Ядерно-геофизические методы в геологии. Ново – сибирск, 1975, с. 6-15.

4. Тъфяков Н.Д., Штань А.С. Новые изотопные источники ней – тронов и требования к их аттестации. – В кн.: Радиационная текника, вып. 10. М., "Атомиздат", 1974, с. 127-131.

5. Беспалов Д.Ф., Васин В.С., Свсяников С.Б. Вакуумная ускорительная ионная трубка для скважинного генератора нейтронов с выходом 10<sup>10</sup> н/с. – В кн.: Ядерно-геофизические исследования в обсаженчых скважинах. М., ОНТИ, ВНИИЯІТ, вып. 23, 1975, с. 142-150.

## Б.С.Вахтин, В.С.Иванов, Д.И.Соколов, А.В.Чернышов

## МОДЕЛИ СКВАЖИН ДЛЯ НЕЙТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.

Величина регистрируемой скорости счета нейтронов в скважинах при проведении различных модификаций нейтронных методов зависит от содержания в породах рассеивающах и поглощающих нейтроны элементов, от плотности, пористости пород, от параметров измерительного прибора и самой скважины, а также от ряда других факторов. Теоретические расчеты ожидаемых скоростей счета представляются весьма сложной задачей, поэтому для решения этого вопроса нередко пользуются измерениями на моделях скважин.

В монография [I] говорится, что модели скважин часто изготавливают из насыпных сред – песка, щебенки в смеси с различными компонентами. Измерения, проведенные на таких моделях, затем пересчитываются с учетом различной плотности насыпных и реальных сред. Иногда модели представляют собой блоки-монолиты пород с известными параметрами или определенные комбинации блоков различ – ных сред и т.д. Нередко из-за ограниченных размеров моделей возникают краевые эффекты, снижающие достоверность измерений.

Авторами настоящей работы предпринята попытка создать не насыпные, а монолитные (бетонные) модели скважин, которые по основным параметрам (вещественный состав, содержание полезного компонента, плотность и пр.) отвечают исследуемым породам. Необходимость создания таких моделей появилась в связи с тем, что на горном предприятии начал применяться нейтронно-резонансный каротаж (ННК-р) для определения бора во взрывных скважинах [2]. Применение ННК-р позволило отказаться от секционного шламового опробования скважин, значительно повысило оперативность работ и точность учета разубоживания и потерь руд. На будущее запланирован полный отказ от шламового опробования и переход на использование данных количественной интерпретации ННК-р.

Потребность в моделях скважин очевидна: закрепление точек градуировочных кривых, полученных на опробованных по керну скважинах; проведение экспериментальных работ с новой аппаратурой; применение новых модификаций ядерных или иных методов для определения вещественного состава или некоторых параметров пород и т.д. Модели скважин представляют собой два бетонных блока по три секции каждый. Размер секции – 2х2,75 м. Высота каждой секции – I,2 м. Каждый блок имеет по два отверстия ( называемых далее скважинами) диаметром I68 и 76 мм.Скважины не имеют ника – кой обсадки. Расстояние между ними – 75 см.

Для получения сред с различными содержаниями бора в бетон добавлялись борсодержащие фракции - суспензионный и флотационный датолитовый концентраты, датолитовая щебенка, борат кальция и пр. В процессе изготовления моделей производилось послойное (через IO см) опробование каждого замеса бетона - по три пробы из каждого слоя по большой осевой линии секции: одна проба - между скважинами и две - между каждой скважиной и краем секции. Эти пробы после становления бетона были измельчены и проанализированы на бор нейтронно-абсорбционным методом. Кроме того, из каждого слоя отбиралось по одной пробе-монолиту в виде цилиндра диаметром 55-65 и высотой 75-85 мм. Таким образом, из каждой секции отобрано по 36 проб и по 12 проб-монолитов. Все пробы сохранены. Вичисленные средние содержания основных породообразующих элементов и бора по каждой секции, а также значения плотностей проб-монолитов приводятся в табл. І.Здесь же помещены некоторые сведения о породах, которым соответствуют по содержаниям бора молели скважин.

В целом вещественный состав моделей отвечает составу пород: концентрации элементов, которые могут существенно повлиять на изменение нейтронного поля в исследуемой среде (алюминия, кремния, железа, марганца), примерно сопоставимы. Имеется некоторое несостветствие в величине плотностей моделей и пород. Особенно это касается секции # 6: плотность модели с максимальной концентрацией бора почти в два раза меньше плотности соответствующим ей породам.

На рис.І приводятся данные послойного опробования моделей. Как видно из рисунка, наблюдаются некоторые колебания концентраций бора по слоям, что вероятно, обусловлено недостаточным перемешиванием бетонной смеси.

По всем секциям моделей проведен точечный спектрометрический гамма-каротаж (СГК). Для проведения СГК использовался сква – жинный снаряд с монокристаллом иодистого натрия, активированного таллием, размером 63х63 мм; регистрирующим прибором служил ана –

Табл. І

Некоторые сведения

о вещественном составе моделей сквалин и пород

Наименова-	P	сод	ержани	е элеме	нтов, %			
ние объек- та	г/см <sup>3</sup>	<sup>B</sup> 2 <sup>0</sup> 3	si02	AI203	Fe2 03	МпО	MgO	Ca0
	_M	одел	и с	ква	жин:	-		
Секция-І	2,06	I,5	45,3	3,8	4,0	0,3	I,I	25,0
Секция-2	2,15	3,55	44,2	4,0	4,0	0,4	I,I	25,8
Секция-З	2,2I	6,5I	44,4	2,9	3,9	0,3	I,2	27,I
Секция-4	2,17	9,2	44,I	3,2	5,3	0,4	I,2	26,4
Секция-5	2,24	II,09	40,9	2,9	3,8	0,3	I,3	28,7.
Секция-6	I,55	16,17	27,7	I,6	2,7	0,2	I,0	36,6
		пор	оды	:				
Безрудный гранатовый и пироксе- новый скар	2,9- -3,1 H	~I,5	35– –4 <b>0</b>	3–5	5 15	~0,3	~0,6	2 <b>5-</b> 35'
Гранат- кальцитовы скарн с.да толитом	й 2,7- 2,9	~3,5	30– –35	~1,0	5- - 10	~0,3	~0,6	30- -50
Гранатовый скарн с да толитом,	2,9- 3,0	~6,5	~35	~ 3	5- I0	~0,2	~0,6	~ 33
Волластони товый скар с датолито	- 2,6- н -2,8 м	~ 9,0	35- -40	~ 3	2- -5	~0,2	~0,	5 ~30
Геденберги	TO-							
вый скарн	c 2,6-	IO	35-	-I 2	5-	~1,0	~0,4	~40
датолитом Макамиста	-2,9	-10	-40	-3	~0			
ный датоли вый скарн	16- 2,7- -2,9	16- -18	35 - -37	~0	~3	~0,3	~0,4	~ 35



Рис. І. Данные послойного опробования моделей сква – жин.

лизатор импульсов АИ-I28-I, прокалиброванный по образцовым спектрометрическим гамма-источникам (ОСГИ) в интервале энергий от 0,66 МэВ (цезий-I37) до I.85 (иттрий-88). Как показал анализ спектрограмм СГК, никаких аномальных значений гамма-излучения в эбласти энергий приблызительно от 0,5 до 2,0 МэВ не наблюдается.

Таким образом, моделя скважин вполне отвечают своему назначению: они охватывают широкий диапазон концентраций бора; секции с различным содержанием бора удовлетворительно опробованы; пробы сохранены и могут быть проанализированы на другие элемснты; мо – дели имсют достаточные размеры, дающие возможность проводить нейтронные и другие ядерные исследования на зондах до нескольких

десятков сантиметров без поправок за краевые эффекты; отверстия в моделях (скважины) не имеют никакой обсадки, что позволит в будущем проводить другие виды скважинных исследований, например, гамма-спектрометрические.

На моделях скважин была проведена серия экспериментов. Они преследовали в основном две цели: установить соответствие показаний ННК-р на моделях скважин и на опробованных по керну скважинах для одних и тех же концентраций бора, т.е. перенести полученную ранее градуировочную кривую на модели; оценить возможности некоторых нейтронных методов – нейтрон-пейтронного на тепловых, надтепловых и резонансных нейтронах (ПНК-т, ННК-н и ННК-р) и нейтронного гамма-каротажа (НГК) для определения высоких концентраций бора.

При всех измерениях скважинный снаряд устанавливался в центре секции; размеры зонда менялись в пределах от 20 до 35 см через 5 см; на каждой точке делалось по 2-3 замера; в течение рабочего дня обязательно проводились контрольные измерения на реперных точках. Суммарные скорости счета определялись по выбранным каналам. Время измерения на каждой точке составляло ~ 4,5мин (по таймеру АИ-I28). Применяемый плутоний – бериллиевый источник нейтронов имел выход 2,6.10<sup>6</sup> нейтр/сек.

В связи с тем, что скважинный снаряд имеет диаметр 135 мм, работы проводились только на скважине диаметром 168 мм.

Для удобства работы, а также для обеспечения постоянства - геометрических условий, изготовлена переносная пирамида-подставка высотой около двух метров, имеющая в верхней части приспособление для крепления блока-баланса над скважинами.

На рис.2 приведена рабочая градуировочная кривая ННК-р, полученная ранее по измерениям на скважинах [2], а также данные измерений с тем же снарядом на моделях скважин (осредненные значения каротажных диаграмм ННК-р по каждой секции). Несовпадение точек с градуировочной кривой можно объяснить различием плотностей пород и материала моделей, а также различием их вещественного состава.

Для исследования по ННК-т и ННК-р применялся снаряд с де тектором типа ЛДНМ [3], размером 30 х 60 мм. В комплект снаряда также входили насадки (стаканы), из оргстекла толщиной 16 и 27мм и кадмиевый экран толщиной 0,8 - 1,0 мм (рис.3). Роль насадок



Рис. 2. Градуировочная кривая ННК-р и измерения на моделях сквалин (престики)

сводилась к замедлению надтепловых нейтронов, идущих из пород к детектору, до тепловых, т.е. к увеличению количества тепловых нейтронов.

При использовании насадки из оргстекла и кадмиевого экрана, надеваемого на эту насадку, осуществляется ННК-н: кадмий, поглощая тепловые нейтроны, пропускает надтепловые, которые после замедления в оргстекле приобретают тепловые скорости. Регистрация надтепловых нейтронов в принципе может расширить диапазон опре – деления бора.



Рис 3. Схематическое изображение снаряда для проведения ННК-т и ННК-н.

I – детектор ЛДНМ,

2 - насадка из оргстекла,

3 - калмий,

4 - разделительный экран,

5 - нейтронный источник,

6 - стенка скважины

Данные по ННК-т и ННК-н в относительных единицах приводятся в табл.2 и на рис 4.

Табл. 2

Относительные скорости счета ННК-т, ННК-н и ННК-р

And and a second second						
B <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub> ,	HHK-T(I)	HHK-T(2)	ННК-н(I)	ННК-т(3)	ННК-н(2)	ННК-р
%						
3,5	0,73	0,92	0,94	0,94	0,97	0,84
6,5	0,55	0,78	0,82	0,86	0,89	0,74
9,2	0,50	0,76	0,80	0,83	0,86	0,64
II,O	0,4I	0,7I	0,76	0,79	0,83	0,59
I6,I	0,34	0,57	0,60	0,65	0,68	0,5I

Как видно из таблищы и рисунка, применение насадок не улучшает дифференциацию исследуемых сред. Нет улучшения и от применения кадмиевого экрана. Лучшие результаты дает ННК-т с детектором ДДНМ: педение относительной скорости счета на модели с содержанием I6,17 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет для зонда 30 см 0,34 по сравнению с концентрацией I,5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В этой же таблице для соспоставления приводятся данные ННК-р со снарядом, описанном в работе [2]. Этот снаряд имеет радиаци-



Рис 4. Относительные скорости счета с детектором ДЛНМ на моделях скважин. I- ННК-т-30, 2- ННК-т-30 с насадкой из орг стекла толщиной I8 мм, 3 - то же и кадмиевый экран, 4 - ННК-т-25 с насадкой из оргстекла толщиной 27 мм, 5 - то же и кадмий, 6 со снарядом -I.

онно-резонансный детектор нейтронов (4), состоящий из монокристалла иодистого натрия, активированного таллием, размером 18х63 мм, и резонансных поглотителей из серебра, индия, родия, тулия, тантала и кадмия. Наружный свинцовый экран имеет толщину 20 мм. Для краткости этот снаряд далее называется"снарядом-I" (рис 5,а)

Снаряд-I дает снижение скорости счета до 0,5I (см. последною колонку табл. 2 и кривую 6 на рис.4).

В табл. З приведены относительные падения скоростей счета ННК-т и ННК-р при переходе от модели с более низкой концентрацией бора к модели с более высокой концентрацией (например, от модели с содержанием I,5 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к модели с содержанием 3,5 %, от модели 3,5% к модели 6,3 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т.д.), т.е. скорости счета каждый раз выражаются в скоростях счета модели с меньшим содержанием бора.

Таблица показывает, что ННК-т особенно хорошо разделяет концентрации I,5-3,5, 3,5 -6,3 % В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> -падение скорости счета от



Рис 5. Схематическое изображение снарядов, применяемых для проведения ГК, НГК, и ННК-р. I – гамма-сцинтиллятор, 2 – резонансные поглотители, 3 – экран, 4 – разделительный экран, 5 – нейтронный источник, 6 – стенка скважины.

модели к модели составляет примерно 25 %. ННК-р для этих же концентраций дает спад около 15 %. Следовательно, снаряд с детектором ЛШНМ дает более четкое разделение концентраций бора в диапазоне первых процентов. В области высоких концентраций детекторы ЛДНМ и радиационно-резонансный примерно равноценны.

При исследованиях по СГК (см. выше) и НГК применялся снаряд с монокристаллом иодистого натрия, активированного таллием, размером 63х63 мм. (рис 5,6). Для проведения ННК-р гамма-детектор этого снаряда преобразовивался в радиационно-резонансный: устанавливались резонансные поглотители (серебро, тулый, диспрозий, родий и не всегда -кадмий), а также свинцовый экран толщиной Юмм (рис 5,в).

Необходямо отметить, что геометрия радиационно-резонансного детектора этого снаряда иная, чем снаряда-I: больший диаметр гам-

## Табл. 3

Диапазон <sup>В</sup> 2 <sup>0</sup> 3 %	ННК-т (I	)		
	<u>зонд</u> 20	30	ННК-р	
I,5 - 3,5	24	27	I6	
3,5 - 6,5	20	24	12	
6,5 - 9,2	16	16	I3	
9,2 -II,0	I4	17	I3	
II,0 - I6,I	I4	I6	12	

# Падение скоростей счета ННК-т и ННК-р при переходе от модели к модели

Примечание к табл. 2 и 3

ННК-т(I) – ННК-т с ЛДНМ; ННК-т (2) – с ЛДНМ и насадкой из оргстекла толщиной I8 мм; ННК-н (I) – то же и кадмиевый экран; ННК-т (3) – с ЛДНМ и насадкой из оргстекла толщиной 27 мм (зонд 25 см); ННК-н (2) – то же и кадмиевый экран (зонд 25 см); ННК-р – снаряд № –I.

ма-сцинтиллятора; другое соотношение его диаметра и высоты; меньшее количество резонансных поглотителей; меньшие размеры свинцового экрана. Конструирование снаряда с такой геометрией имело своей целью оценить возможность повышения эффективности регистрации гамма-излучения резонансного захвата нейтронов за счет увеличения диаметра монокристалла при одновременном уменьшении количества резонансных поглотителей. Уменьшение размеров свинцового экрана диктовалось соображениями его рационального размещения (внутри снаряда).

Результаты измерений по НГК и по ННК-р, приведенные в табл. 4 и на рис 6 показывают, что ННК-р дает падение скорости счета на модели с содержанием I6,I % В<sub>2</sub>0<sub>3</sub> 0,76-0,78 по сравнению с концентрацией I,5%, а НГК - 0,84. Изменение скорости счета при переходе от модели с содержанием I,5 % к модели с содержанием

# Табл. 4

B <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub> ,	нгк	ННК-р		
%		(I)	(2)	(3)
3,5	0,97	0,94	0,92	0,84
6,5	0,96	0,91	0,9I	0,74
9,2	0,9I	0,86	0,84	0,64
II,O	0,90	0,84	0,8I	0,59
.16,I	0,84	0,78	0,76	0,5I

Относительные скорости счета НГК и ННК-р

Примечание:

ННК-р (I) - резонансные поглотители из серебра, тулия, диспрозин и родия; свинцовый экран - IO мм; ННК-р (2) резонансные поглотители те же плюс кадмий; ННК-р (3) снаряд-I.

Табл. 5

Абсолютный и относительный прирост скорости счета от резонансных поглотителей при ННК-р

B203	HL.K.		ннк-р (I	)	]	ННК-р(2)	
%	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	ΔN = =N <sub>2</sub> -N <sub>1</sub>	AN %	N <sub>3</sub>	N= =N <sub>3</sub> -N <sub>1</sub>	AN N7%
I,5	161690	199942	38252	23,6	209638	47948	29,6
3,5	156542	189420	32878	2I,I	I93828	37268	23,8
6,5	I55070	183184	28II4	I8,I	182192	27I22	I7,5
9,2	I47594	172623	25029	I7,0	I76868	29274	I9,8
II,O	I45265	168005	23640	I6,3	171147	25882	I7,8
16,I	I36790	157082	20292	I4,8	160003	23213	I7,0

Примечание: ННК-р(I) - резонансные поглотители: серебро, тулий, диспрозий, родий; ННК-р(2) - то же и кадмий.



Рис 6. Относительные скорости счета по НГК и НЕК-р на моделях скважин. I - НГК-25, 2 - ННК-р-25, с резонансными поглотителями из серебра, тулия, диспрозия и родия; свинцовый экран - IO мм; 2 - ННК-р-30 с резонансными поглотителями из серебра, тулия, диспрозия, родия и кадмия; свинцовый экран -- IO мм; 4 - ННК-р-30-снаряд- I.

3,5 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т.д. (данные, аналогичные табл.2) составляют в относительных единицах для НГК – около 2-4 %, для ННК-р с экспериментальным снарядом 3-8 %, для снаряда-I -IO - I5 %.

В табл. 5 приводится "чистый" счет от резонансных поглотителей – разность скоростей счета гамма-квантов двух видов каротажа – ННК-р и НГК по одним и тем же моделям, при сохранении геометрических и временных режимов измерения. Резонансными поглотителями при проведении ННК-р в одном случае служили серебро, тулий, диспозий и родий, во втором – к ним добавлялся кадмий. Таблица демонстрирует, что прирост скорости счета от резонанс – ных поглотителей для концентраций I,5 и 3,5 % В<sub>2</sub>0<sub>3</sub> составляет более 20 %, причем с увеличением содержания бора этот прирост уменьшается вследствие поглощения резонансных нейтронов ядрами бора.

Таким образом, исследования, проведенные на моделях скважин, показали, что наилучшая дифференциация высоких концентраций бора получена по ННК-т с детектором ЛДНМ. Однако, это не означает, что ДДНМ покажет такие же результаты при каротаже скважин. На – ши исследования проведены при неподвижном положении снаряда (точечный каротаж) и как выше отмечалось, длительность каждого замера составляла несколько минут. Сомоставление абсолютных скоростей счета для различных детекторов показывает, что ДДНМ для одних и тех же условий измерения имеет в несколько раз меньшую скорость счета, и особенно при высоких концентрациях бора в исследуемой среде. Следовательно, этот детектор при каротаже скважин должен лучше реагировать на изменения содержаний бора от десятых дслей до первых процентов и слабее – на более высоких концентрациях.

Гадиационно-резонансный детектор в принципе имеет в этом смысле некоторые резервы:

возможность увеличения интенсивности полесного гамма-излучения от резонансных поглотителей за счет увеличения их количества и выбора наиболее эффективных, а также за счет применения моло кристалле большего размера, например, 30 х 70 мм или иного гамма-сцинтиллятора, более эффективного к гамма-излученые большей энергии;

возможность более сильного подавления мешариего гамма-излучения – прямого, от источника нейтронов, и излучения самой скважини и пород путем увеличения эффективной толщины наружного экрана, что можно осуществить, заменив свинец вольфрамом;

возможность некоторого увеличения инфреренциации разреза (как и при других видах ННК) за счет уменьшения размера зонда при сохранении эффективной толцины разделительного экрана.

В заключении авторы выражают признательность В.П.Родионову, А.Н.Рижих и В.М.Чупрову за оказанное содействие в организации и проведении работ.

# Литература

I. Филиппов Е.М. Ядерная гесфизика. Т. 1-П. Новосибирск, "Наука", 1973.

2. Вахтын Б.С., Иванов В.С., Соколов Д.И., Чернышов А.В. Опыт

применения нейтронно-резонансного каротажа для количественного определения бора во взрывных скважинах. В кн. Ядерно-геофизические методы в геологии. Новосибирск, 1975. с. 16-22.

- 3. Ведехин А.Ф., Кучернюк В.Д. Летектор медленных нейтронов с повышенным световыходом.-"ПТЭ", 1965, № 2.
- Вахтин Б.С., Иванов В.С., Новоселов А.В., Филиппов Е.М. Радиационно-резонансный детектор нейтронов для геофизических исследований. "Атомная энергия", 1972, т.З, вып. 5,
  - c. 928-929.

# В.А.Герцен, Л.И.Орлов, Б.Г.Титов

# СКВАКИННЫЙ ГЕНЕРАТОР НЕИТРОНОВ

Успехи применения импульсных нейтроных методов обязаны созданию и внедрению генераторов нейтронов на отпаянных трубках. Обладая существенно большей разрешающей способностью, чем "стандартные" НГК, ННК, эти методы применяются в нефтепромысловой геофизике и большинстве нефтегазоносных районов Советского Союза [1]. Их дальнейшее развитие связано прежде всего с увеличением выхода нейтронов до 10<sup>9</sup> - 10<sup>10</sup> н/с и, как следствие, с разработкой мощных малогабаритных систем питания нейтронной трубки.

Если учесть, что возможности потребляемой мощности ограничени характеристиками кабеля, то очевидна необходимость нових решений схем питания нейтренной трубки, обеспечивающей високий КПД.

Как правило, задача формирования нейтронного импульса сводится к получению микросекундного импульса напряжения амплитудой 120-150 кВ, прикладиваемого к ускоряющей системе нейтронной трубки при токах пучка порядка несколько ампер.

Традиционный путь получения такого импульса энергии, заклычающийся к коммутации энергии, предварительно накопленной в конденсаторе, на импульсный трансформатор, широко освещен в литературе [2] и в данной работе не рассматривается.

Целью работи является анализ возможностей построения схеми питания скважинного генератора нейтронов с рекуперацией - как устройства формования высоковольтного импульса, обладающего максимальным КПД.

В процессе формования высоковольтного импульса в схеме без рекуперации (рис.1) накопленная емкость при каждом цикле перезаряжается до значения - U\_ . Таким

образом, энергия, не рассеившаяся в нагрузке, накапливается в конденсаторе  $C_n$  и потери при перезарядке в следурщем цикле составляют  $C_n u_n^2/2$ . Величина этих потерь в реальных схемах достигает 30+40%.

С целью использования энергии, теряемой при перезарячке, было решено применить для питания сквазинного генератора нейтронов схему с рекуперацией (рис.2). В этой схеме накопительная емкость ( С1, С2) в момент времени t<sub>2</sub> начинает разряжаться через диоди ДІ , Д2 и индуктивность L<sub>R</sub> . Если пренебречь активными потерями в цепи перезарядки (в реальных схемах они малы) то в момент времени t, на накопительном конденсаторе напрядение достигает эначения +U, и следурщий цикл зарядки, при условии, что  $au_3 >> extsf{T}_p$ , начинается с +U<sub>n</sub> (а не с - U<sub>n</sub>), где  $\sim_3$  - время заряда концен-саторов с<sub>1</sub> и с<sub>2</sub> до уровня 0,9U<sub>0</sub>, т<sub>р</sub> - время рекуперации. По сравнению со схемой без рекуперации в этом случае КПД больше в  $K=\frac{1+n^2}{1-n^2}$  раз, где n - коэффициент перезарядки. Временные характеристики схемы (время заряда накопительной емкости, скорость зарядки) с рекуперацией также лучше, чем в схеме без рекуперации, что особенно вално при повышении частоты генерации нейтронов.

Выбор величины индуктивности  $L_R$ , которая вместе с накопительной емкостью образует контур перезарядки, обусловлен максимально допустимыми токами через диоды ДІ, Д2. При коммутации накопительной емкости (  $C_1$ ,  $C_2$ ) в момент времени  $t_1$ , напрядение на емкости меняет полярность и через ДІ, Д2, начинает протекать ток перезарядки. При небольших значениях  $L_R$  его величина модет достигать значения десятков ампер, что значительно превышает допустимое значение тока выпрямительных диодов, которые могут быть использованы в малогабаритных генераторах нейтронов. С увеличением индуктивности возрастают потери в ней и тот выиг-



Рис.1. Эквивалентная схема и эпоры напряжений и тока в формжрующем контуре



Рис. 2. Эквивалентная схема и эпюры напряжений и тока в формирующем контуре с рекуперацией энергии



Рис. 3. Графия зависимости Ц от L<sub>R</sub> и U рекуперации от L<sub>R</sub>.

рыш в КПД, на который можно рассчитывать, будет потерян. Проведенными исследованиями, как расчетными (не приведенными в работе) так и экспериментальными установлено оптимальное эначение  $L_R$  в пределах 80÷120мгн. Экспериментальные зависимости тока через диодн ( $I_{I}$ ), напряжения на накопительной емкости после перезарядки ( $U_n$ ) от эначения величины  $L_p$  приведены на рис.3

Изложенные выше исследования легли в основу разработанного источника питания скважинного генератора нейтронов с выходом 10<sup>9</sup> н/с.

На рис.4 приведена принципиальная схема генератора нейтронов (без схем запуска разрядника и трубки) комплекса аппаратуры, успешно прошедшей полевые испытания на Самотлорском нефтяном месторовдении. Излучатель нейтронов – вакуумная отпаянная трубка типа НТ-21 выдает поток 10<sup>9</sup> н/с при питарщем напрядении 150кв (TP1, TP2). Питание генератора нейтронов осуществляется напрядением 280в частотой 400 гц через кабель до



Рис. 4. Принципиальная схема генератора нейтронов

5 км, причем величина потока не зависит от длини кабеля. На рис.5 и 6 приведени осциллограмми напрядения и токов на входе генератора без рекуперации и с рекуперацией, из которых следует, что в схеме с рекуперацией затрати энергии на один цикл сокращаются примерно в 2 раза, а скорость зарядки возрастает на 15%.

Анализ энергетических потерь в схемах формирования вносковольтных импульсов, приведенный в настоящей работе, позволил выбрать напразление техничекой реализации схем питания при конструировании мощного малогабаритного генератора нейтронов. Конструктивно генератор нейтронов выполнен в виде цилиндра, наружным диаметром 68 и длиной 560 мм. К источникам питания и схемам запуска генератор подключается с помощью разъемов. Больщой выход нейтронов, относительно малие габариты и не-







Рис.5. Осциллограммы напряжения (а) и тока (б) на входе генератора нейтронов без рекуперации знергии.

Рис.6. Осциллограммы напряжения (а) и тока (б) на входе генератора нейтронов с рекуперацией энергии.

большая потребляемая мощность позволяют сконструировать на его базе полевне и стационарные лаборатории для эксперссното анализа, образцов, керна и т.д., так необходимого в настоящее время геологам и геохимикам.

## Литература

- 1. Вопросы интерпретации результатов исследований
- . сквахин импульсными нейтронными методами."Бюллетень научно-технической информации." М., ВИЭМС, 1969, №17.
  - Аллахвердов А.Ш. и др. Импульсный генератор нейтронов НГИ-9 с потоком нейтронов до 10<sup>10</sup> нейтрон в сек. - В кн.: Радиационная техника, вып. 12, 1976, М., "Атомиадат," с.182-188.

2. Бобров В.А., Элобин В.А., Павлова Л.К., Пономарчук В.А. Многоэлементный инструментальный нейтронно-активационный анализ минералов из золоторудных месторождений...II

(6. Арбузов В.М., Ивенцов В.П., Лозин Е.В. Сулейманов Р.Г. Распознавание нефтей Екапсвского месторождения по данным неитронно-активационного анализа

10. Погребняк Ю.Ф., Загузин В.П., Цыренова А.В. Он. "Ммальные условия определения макро- и микроэлементов на отечественном атомно-абсорбционном спектрофотометре "Сатурн"

# ЯДЕРНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Ответственный за выпуск Б.С.Вахтин

Технический редактор Л. А. Панина

Подписано к печати 24. XII. I976г. МН 03090. Бумага 60×84/16. Печ.л. 8,5. Уч.-изд.л. 8,0. Тираж 500. Заказ 4I. Цена 75 коп.

Институт геологии и геофизики СО АН СССР Новосибирск, 90. Ротапринт.