

# НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ И РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ГЕОЛОГИИ

НОВОСИБИРСК 1988



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ  
И РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ  
АНАЛИЗ В ГЕОЛОГИИ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

НОВОСИБИРСК 1988

Нейтронно-активационный и рентгенорадиометрический анализ в геологии. Сб. научн. тр. / АН СССР, Сиб.отд-ние; Ин-т геологии и геофизики. [Редкол.: В.А.Бобров, Ю.М.Пузанков (отв. редакторы) и др.]. Новосибирск, 1988. 120 с.

Приводятся результаты исследований по нейтронно-активационному и рентгенорадиометрическому методам анализа. Нейтронно-активационный метод представлен двумя модификациями: инструментальным, основанным на использовании излучения ядерных реакторов и полупроводниковых спектрометров, и анализа с применением ампульных источников нейтронов. В статьях по рентгенорадиометрии показаны возможности методик, использующих в качестве излучателей изотопные источники рентгеновского излучения, рентгеновские трубки, а также синхротронное излучение. Существенное внимание уделено метрологии: обработке получаемых результатов в соответствии с требованиями действующих ОСТов, применению в качестве образцов сравнения стандартных образцов горных пород и руд с аттестованными содержаниями элементов.

Представляет интерес для геологов, геохимиков, горняков, аналитиков, а также для лиц, занимающихся разработкой и совершенствованием ядерно-физических методов анализа.

#### Р е д к о л л е г и я

канд.геол.-мин.наук В.А.Бобров,  
канд.геол.-мин.наук Ю.М.Пузанков (отв.редакторы),  
канд.геол.-мин.наук Б.С.Вахтин,  
канд.хим.наук Ю.В.Камёнский

#### Рецензенты

д-р геол.-мин.наук В.М.Гавшин (Ин-т геологии и геофизики  
СО АН СССР)  
канд. хим.наук Г.В.Веревкин (Ин-т "Гидроцветмет"  
Минцветмета СССР)

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Ядерно-физические методы анализа являются эффективным средством получения информации о вещественном и элементном составе геологических объектов. Среди них ведущие позиции занимают нейтронно-активационный и рентгенорадиометрический методы, возможности которых в последнее время возросли за счет различных средств вычислительной техники, сопряженных с регистрирующей аппаратурой. Несмотря на значительный технический прогресс, относительный способ ведения анализа в ядерно-физических методах остается наиболее достоверным для получения истинной информации, в связи с чем выбор образцов сравнения для учета матричных эффектов и качество аттестации таких образцов имеет немаловажное значение.

В ряде статей настоящего сборника представлены результаты исследований как по инструментальной модификации нейтронно-активационного анализа, основанной на облучении проб в канале ядерного реактора и измерении наведенной гамма-активности на полупроводниковых спектрометрах, так и модификации, использующей в качестве излучателей ампульные источники нейтронов. Эти исследования охватывают обширный круг вопросов: предложения по применению базальта срединно-океанического хребта в качестве образца сравнения при анализе на редкоземельные элементы, изучение типохимических особенностей перовскитов щелочных ультраосновных пород методом инструментального нейтронно-активационного анализа, методики определения редких элементов в продуктах выветривания и элементного состава фосфоритов и некоторые другие.

По рентгенорадиометрическому методу дан обстоятельный обзор состояния и уровня разработок, а также приведены результаты исследований по его различным вариантам — рентгенорадиометрическому, рентгенофлуоресцентному и методики, основанной на использовании синхротронного излучения. Показано, что активное внедрение в практику научных исследований, а также горных и геологических работ вычислительной техники позволяет сегодня ставить и решать задачи многоэлементного анализа, развивать способы предварительной обработки сигналов, поступающих от первичных датчиков, и создавать высокоэффективные безанализаторные автоматизированные системы многофункционального назначения. Использование поляризованного излучения в сочетании с вторичными мишенями, а также комбинированных методов открывает новые возможности применения традиционного рентгенофлуоресцентного анализа проб на легкие лантаноиды и благородные металлы при геохимических исследованиях.

Существенное внимание в сборнике уделено метрологии: оценка погрешностей анализов делается, как правило, с учетом действующих ОСТов; все получаемые анализы в основном опираются на данные по стандартным образцам горных пород. В этой связи большой интерес для аналитиков представляют работы по оценке ошибки единичного измерения, влияния крупности зерен и массы пробы на результаты анализов.

Некоторые возможности скважинных ядерно-физических методов показаны в завершающей статье сборника, где предложен оптимальный комплекс, органично объединяющий достоинства рентгенорадиометрического, спектрального нейтронно-активационного и нейтрон-нейтронного каротажа для интенсификации разведки на барий.

Авторами настоящего сборника являются как сотрудники Института геологии и геофизики СО АН СССР, так и исследователи из других организаций, успешно применяющие на практике ядерно-физические методы и поддерживающие творческие научные контакты с ИГиГ СО АН СССР в этой области.

## ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

- ВНИИРТ - Всесоюзный научно-исследовательский институт радиационной техники
- ИНАА - инструментальный нейтронно-активационный анализ
- НАА - нейтронно-активационный анализ
- ННК-НТ - нейтрон-нейтронный каротаж по надтепловым нейтронам
- ППД - полупроводниковый детектор
- РЗЭ - редкоземельные элементы
- РГА (РРМ) - рентгенорадиометрический анализ (метод)
- РРК - рентгенорадиометрический каротаж
- РФАСИ - рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения
- СНАК - спектрометрический нейтронно-активационный каротаж
- СО - стандартный образец состава горных пород и руд
- $E_p$  - энергия рентгеновского излучения
- $E_\gamma$  - энергия гамма-излучения
- $T_{I/2}$  - период полураспада

БАЗАЛЫТ СРЕДИННО-ОКЕАНИЧЕСКОГО ХРЕБТА КАК ОБРАЗЕЦ СРАВНЕНИЯ  
ДЛЯ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА НА ЛАНТАНОИДЫ

При проведении ИНАА в качестве многоэлементных эталонов широко применяются СО состава горных пород. Химически приготовленные эталоны на отдельные элементы также необходимы для ИНАА, так как с их помощью экспериментально устанавливаются соотношения гамма-линий радионуклидов для конкретного детектора и вводится учет мешающих изотопов. Однако использование только химических эталонов при подсчете удельных скоростей счета в аналитических каналах спектра облученного образца породы зачастую приводит к значительным систематическим ошибкам. Они обусловлены перегрузками детектора и всего спектрометрического тракта при измерениях облученных образцов пород (в основном за счет излучения  $\text{Na} - 24$ ,  $\text{Fe} - 59$ ,  $\text{Sc} - 46$ , иногда  $\text{Co} - 60$ ,  $\text{Ta} - 182$ ) и отсутствием таковых при измерении химических эталонов с концентрациями элементов, соответствующими горным породам.

Эталонирование на основе СО при относительно способе ведения ИНАА оправдано не только с позиции физики, но и с позиции геохимии. В свою очередь удачный подбор СО и комплектование анализируемой коллекции по типам пород дает гарантию в получении достоверных цифр и повышает точность ИНАА.

Несмотря на обилие СО состава горных пород /5/, подходящие для ИНАА на РЗЭ единичны. Хорошо аттестованные на РЗЭ международные СО доступны в очень ограниченном объеме и числе. С хорошей стороны для ИНАА зарекомендовали себя иркутские СО (высокая степень гомогенизации материала). Пожалуй, единственным недостатком является их "молодость", а отсюда и недостаточная аттестация на РЗЭ.

В.С.Пархоменко проведена "аттестация" пяти иркутских СО, сравнение их с американскими /4/. Эти СО в дальнейшем стали универсальными. За последние десять лет выданные лабораторией результаты анализа более 5000 образцов горных пород эталонированы этим набором СО.

Совершенствование ИНАА должно строиться не только за счет технических новшеств, но и путем привлечения закономерностей геохимии для интерпретации результатов спектрометрии. Сегодня

сведения о РЗЭ и их соотношениях дают важнейшую информацию для познания процессов петрогенезиса и реконструкции геодинамической обстановки.

Прием нормирования содержаний РЗЭ в породах по хондриту удобен не только при геохимических сопоставлениях. Устанавливаемые с его помощью типы распределения РЗЭ в породах (именно типы распределения в большей степени, чем абсолютные значения РЗЭ) используются как индикаторы геологических процессов. В отношении метода нормирования по хондриту ("нормализации") Ю.А. Балашов отмечает, что нормализация стала "основным способом сопоставления РЗЭ в различных объектах, от морской воды до лунного реголита... . Метод позволяет обрабатывать и сопоставлять данные неполного анализа и, более того, он убедительно свидетельствует о том, что нет необходимости в определении всех РЗЭ... . Наконец, одной важной особенностью метода является возможность расчета и контроля по отдельным РЗЭ с точностью, гораздо большей, чем это позволяли сделать эмпирические отношения пар соседних лантаноидов" /1, с.44-45/.

Точность определения ИНАА далеко не одинакова для всех членов ряда лантаноидов. Наряду с отсутствующими данными по Pr, Ho, Lu, часто Dy, очень низка точность определения Tm, Nd, Gd (15-30 отн.%). Тем не менее ИНАА остается весьма ценным методом анализа горных пород на РЗЭ в силу устойчивых и достаточно хорошо изученных закономерностей распределения РЗЭ. Пара Sm-Lu, наиболее информативная для магматических пород, устанавливается ИНАА с предельной для этого метода точностью (не менее 5 отн.%). Природные процессы сопровождаются таким фракционированием Lu от всех остальных лантаноидов, что указанная точность ИНАА обеспечивает получение достоверного геохимического результата. Случаи аномалий Ce более редки для горных пород. В условиях современного океана (глубоководные конкреции и глины) аномалии Ce значительны настолько, что их невозможно не обнаружить при ИНАА. В обоих случаях аномальные отклонения Ce и Lu объясняются изменением валентности. "Для оценки селективного фракционирования церия и европия за счет изменения их валентности используется сравнение реальной концентрации этих элементов с нормативными содержаниями Ce\* и Lu\*. Нормативное содержание рассчитывается по коэффициентам концентрации соседних лантаноидов (Lu и Nd для Ce\*, Sm и Gd для Lu\*)" /1, с.45/.

При анализе базальтов, в большинстве случаев отличающихся плавными нормированными кривыми распределения РЗЭ, важно соотношение легких ( $\text{La-Sm}$ ) и тяжелых ( $\text{Ga-Lu}$ ) лантаноидов. Ю.А.Балашов обращает внимание на способ Е.Алексиева: "Распределение легких и тяжелых РЗЭ аппроксимируется как линейное и оцениваются углы наклона ( $\text{tg } \alpha_1$  и  $\text{tg } \alpha_2$ ) к горизонтали для обеих подгрупп РЗЭ" /1, с.45/. Такой способ обработки данных по РЗЭ нашел применение во многих работах. Пожалуй, самое яркое экспериментальное подтверждение его правомочности можно найти в материалах анализа лунных базальтов, так называемой группы КРЕЕР- базальтов /8/.

Для весьма широко распространенной группы пород, какими являются базальты, при решении генетических вопросов не так важно определение всех РЗЭ, как, по возможности, точное определение нескольких РЗЭ, но из разных подгрупп. С такой позиции следует более тщательно подходить к установлению достоверных концентраций "опорных" РЗЭ в применяемых для эталонирования СО. Обращает на себя внимание заметное расхождение данных автора и аттестационных /2/ для наиболее подходящего при исследовании базальтов СО - траппа СТ-1А. Не могут удовлетворить и пять иркутских универсальных СО. Для СТД-1А, СТ-2, СА-1 характерна обогащенность легкими РЗЭ и большая крутизна нормированных кривых от легких к тяжелым РЗЭ, поэтому достоверность определения как Yb, так и Lu остается под вопросом. Кроме того, все указанные СО содержат заметные количества урана и тория, присутствие которых сказывается на величинах определяемых РЗЭ как за счет осколочных продуктов, так и за счет наложения гамма-линий. СТ-1А имеет незначительные содержания урана (0,7 г/т по /10/), что соответствует многим образцам из группы базальтов. Выпускаемый в ближайшее время новый СО траппа СТ-2 более интересен с геохимической точки зрения, но не имеет достоверных данных о содержании РЗЭ.

Указанные обстоятельства заставляют искать такой природный образец, выявленный характер распределения РЗЭ в котором не вызвал бы сомнения, т.е. подкреплялся бы обширными литературными данными. Именно на таком образце можно было бы произвести проверку пяти универсальных СО. По мнению автора, таким требованиям отвечает базальт срединно-океанического хребта /1,3,6/.

В 1986 г. автору как участнику рейса 8 НИС "Академик Ви-

ноградов" был передан для анализа материала, включающий базальты и их стекла, поднятые при драгировании долины рифта Хуан-де-Фука (коллекция Б.М.Сребродольского). В 1987 г. от М.И.Кузьмина дополнительно получены образцы стекол базальта, поднятые им непосредственно со дна рифта Хуан-де-Фука при погружении глубоководного аппарата "Пайсис" (октябрь 1986 г.). М.И.Кузьмин на основании собственных наблюдений и величин скоростей осадконакопления\* в районе рифта Хуан-де-Фука отмечает молодой возраст лав (не более 300 000 лет).

Обе коллекции базальтов (стекол) исследованы методом ИНАА. Данные представлены в виде содержаний РЗЭ и ошибок ( $\pm \delta$ ) серий образцов и нормированных кривых распределения РЗЭ в этих сериях /7/ (табл. I, рис. I). При вычислении РЗЭ в образцах коллекции Б.И.Сребродольского использованы СО: СТД-1А, СТ-2, СТ-3, СТ-1А, СА-1 /2/, в коллекции М.И.Кузьмина дополнительно к ним используются международные СО: андезит AGV-1 и базальт BHV-1 /9/.

Следует отметить, что для всех исследованных серий образцов (исключая базальт станции 908\*\*\*) выдерживаются содержания и характер распределения РЗЭ. Воспроизводимость (или ошибки определения) Sm, Eu, Tb, Yb в пределах серий соответствует 10-15 отн.%, что может свидетельствовать о степени однородности образцов этих серий. Для остальных РЗЭ на воспроизводимости определений в большей степени сказывается точность самого метода ИНАА.

Базальт станции 908, отмеченный Б.И.Сребродольским как выветренный, имеет вдвое большие концентрации РЗЭ по сравнению с вышеупомянутыми сериями образцов. В характере распределения РЗЭ не наблюдается ни цериевой, ни европиевой аномалий. Более низкие значения ошибок определяются не столько размерами этой серии ( $n=4$ ), сколько более высокой точностью ИНАА в связи с ростом концентраций РЗЭ в 2 раза. Небольшое фракционирование РЗЭ в сторону повышения содержаний легких лантаноидов, по-видимому, вызвано гальмиролизом (подводным выветриванием).

---

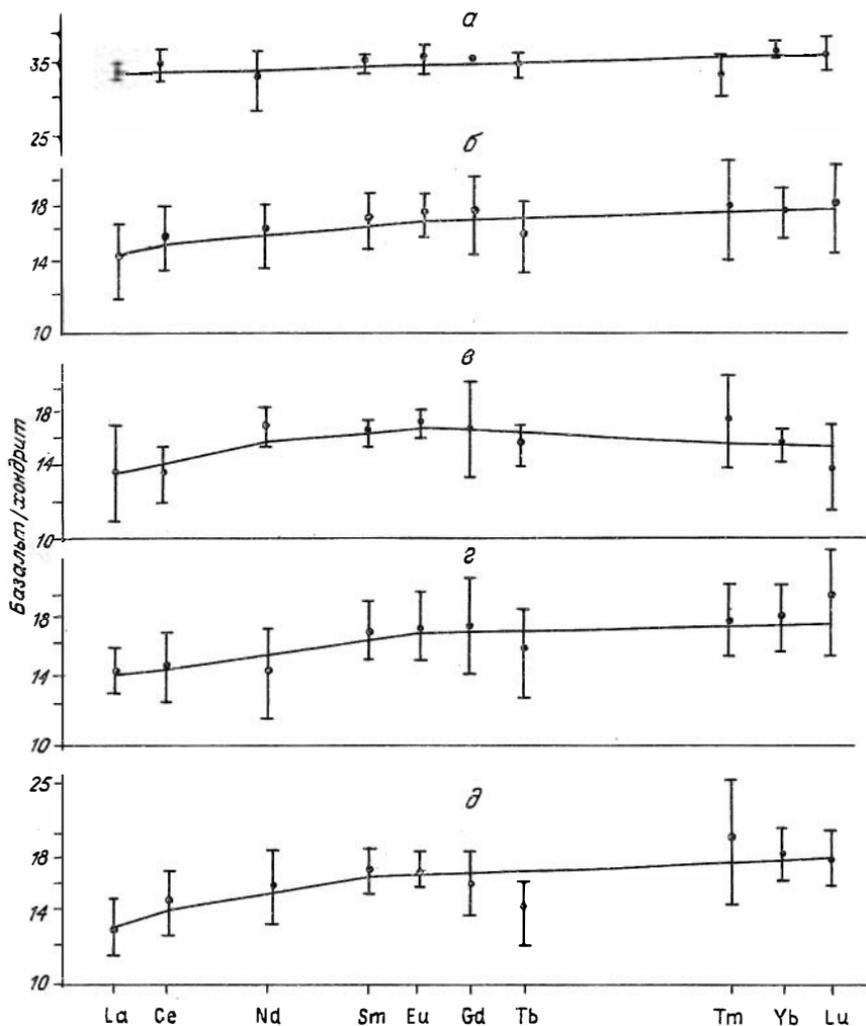
\* Гамма-спектрометрические определения скорости осадконакопления выполнены А.С.Степиным на борту судна НИС "Академик Виноградов" (октябрь 1986 г.).

\*\* Номер станции драгирования НИС "Академик Виноградов".

Редкоземельные элементы в базальте (стекле) срединно-океанического хребта  
(рифт Хуан-де-Фука)

Образец	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Tm	Yb	Lu	Примечание
Коллекция Б.И. Сребродольского											
Стекла базальта (n=15)	4,09*	<u>11,7</u>	<u>9,34</u>	<u>3,74</u>	<u>1,24</u>	<u>4,1</u>	<u>0,66</u>	<u>0,62</u>	<u>3,75</u>	<u>0,57</u>	НИС, Академик: Виноградов станции 889, 893, 895, 901, 902, 903, 917
	0,58	1,82	1,68	0,40	0,11	0,64	0,12	0,17	0,45	0,07	
Базальт (n=17)	<u>4,40</u>	<u>11,6</u>	<u>8,4</u>	<u>3,32</u>	<u>1,26</u>	<u>4,6</u>	<u>0,73</u>	<u>0,57</u>	<u>3,72</u>	<u>0,64</u>	Станция 908
	0,47	2,0	1,8	0,52	0,19	0,95	0,12	0,11	0,56	0,16	
Базальт выетропый (n=4)	<u>10,1</u>	<u>27</u>	<u>19</u>	<u>6,5</u>	<u>2,5</u>	<u>8,8</u>	<u>1,58</u>	<u>1,0</u>	<u>7,3</u>	<u>1,10</u>	Станция 908
	0,3	2	3	0,3	0,2		0,10	0,10	0,2	0,10	
Коллекция М.И. Кузьмина											
Стекла базальта (n=12)	4,44	<u>10,94</u>	<u>10,1</u>	<u>3,11</u>	<u>1,24</u>	<u>4,24</u>	<u>0,73</u>	<u>0,55</u>	<u>3,02</u>	<u>0,435</u>	Обр. 1447-4а, 1447-5а, 1495-5а, 1506-6а, 1507-7а, 1441-6а, 1441-6б, 1492-1а, 1446-1а, 1461, 1446-2а, 1481а
	1,10	1,61	0,7	0,2	0,09	0,95	0,07	0,12	0,27	0,086	
Средние значения по всем базальтам и стеклам (исключая базальт станции 908)											
(n=44)	4,3	<u>11,45</u>	<u>9,2</u>	<u>3,2</u>	<u>1,25</u>	<u>4,3</u>	<u>0,71</u>	<u>0,57</u>	<u>3,54</u>	<u>0,56</u>	
	0,8	1,8	1,4	0,4	0,14	0,8	0,12	0,14	0,45	0,12	

\* Цифры над чертой - содержание, под чертой - погрешность определения (б), в г/т.



Нормированное распределение РЗЭ в базальтах рифта Хуан-де-Фука: а - базальт, станция 908 (n=4); б - базальты и стекла (среднее) (n=44); в - стекла базальта (Кузьмин) (n=12); г - базальты (Сребродольский) (n=17); д - стекла базальта (Сребродольский) (n=15)

Установленное распределение РЗЭ для базальтов рифта Хуан-де-Фука согласуется с литературными данными /1,3,6/, относительный наклон кривых в области легких лантаноидов по отношению к нормированным значениям РЗЭ во всем ряду лантаноидов является характерной особенностью абиссальных толеитовых базальтов, к которым относятся базальты срединно-океанических хребтов.

Выполненные анализы и подтвержденная литературными источниками их достоверность дали основание автору изготовить объемный образец базальта (10 кг) из отдельных образцов указанных выше станций драгирования НИС "Академик Виноградов" при активном участии И.И.Харитонова, выполнившего измельчение до 200 меш и тщательное перемешивание материала. Примерно в объеме 20 % от всей массы использованы образцы базальта станции 908, что привело, естественно, к некоторому повышению концентрации РЗЭ в конечном продукте. Изготовленный образец базальта рассматривается нами как внутренний стандарт или образец сравнения. Ему дано название БХБ, что расшифровывается как (Б) базальт, (Х) Харитонова и (Б) Боброва.

Для установления концентраций РЗЭ в образце БХБ выполнена серия измерений с использованием как различных режимов облучения (тепловыми и кадмированными нейтронами), так и увеличенной серии иркутских и зарубежных СО. Из всех многочисленных определений автор считает необходимым отметить лишь ту серию, в которой с наибольшей для ИНАА точностью определены несколько РЗЭ: Се, Еу, Ть, Уь (табл.2). Именно, исходя из ранее высказанных положений о возможности получения вычисления более достоверных данных об отсутствующих РЗЭ, в колонке 5 даются расчетные значения для БХБ.

\* \* \*

Повышение точности ИНАА возможно за счет расширения хорошо аттестованных стандартных образцов составов горных пород. С целью восполнения недостатка СО состава базальта изготовлен образец сравнения БХБ и проведена его аттестация на РЗЭ с учетом закономерностей распределения РЗЭ абиссальных толеитовых базальтов.

Таблица 2

Содержание РЗЭ в образце БХБ, г/т

Элемент	Среднее содержание, определенное		Контрольная серия замеров	Расчетные концентрации для БХБ
	по пяти СО	по СТ-IA		
I	2	3	4	5
La	5,3	4,65	-	4,9
Ce	14,1±1,8	14,6±1,8	14,0	-
Pr	-	-	-	2,2
Nd	11,7±1,8	12,5±2,6	-	12,0
Sm	4,65±0,30	4,08±0,43	-	4,3
Eu	1,58±0,12	1,58±0,12	1,62	-
Gd	5,6±0,4	5,46±0,9	5,9	-
Tb	1,15±0,11	1,10±0,10	1,05	-
Dy	-	-	-	8,0
Ho	-	-	-	1,8
Er	-	-	-	4,8
Tm	0,8±0,03	0,76±0,16	-	0,75
Yb	4,60±0,37	4,68±0,43	4,8	-
Lu	0,64±0,06	0,70±0,10	-	0,75

Примечание. В колонках 2 и 4 использованы следующие СО для установления содержания РЗЭ в образце БХБ: 2 - СТД-IA, СТ-2, СТ-3, СА-1, СТ-IA; 4 - СТ-IA, СТД-1, СА-1, АГV-1, ВНV-1.

Автор надеется, что предложенный им образец БХБ и приведенный геохимический подход к ИНАА найдут применение у аналитиков.

#### Литература

1. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 267 с.
2. Бобров В.А. Предисловие// Редкоземельные элементы в магматических породах. Новосибирск, 1988. С. 3-5.

3. Бородин Л.С. Геохимия главных серий изверженных пород. М.: Недра, 1981. 195 с.
4. Пархоменко В.С. Анализ элементного состава стандартных образцов геологических проб на основе высокоразрешающей полупроводниковой гамма-спектрометрии// Спектрометрические методы анализа в геохимии. Новосибирск, 1980. С. 18-30.
5. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: Метод. рекомендации/ Составитель Н.В.Арнаутов. Новосибирск, 1987. 203 с.
6. Шиллинг Дж.Г. Эволюция морского дна на основе данных по геохимии редкоземельных элементов// Петрология изверженных и метаморфических пород дна океана. М., 1973. С. 198-241.
7. Boynton W.V. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies// Rare Earth Element Geochemistry/ Ed.Henderson P. Amsterdam e,a., 1984. P. 64-114.
8. Diskinson T., Taylor G.I., Keil K. et al. Appolo 14 Aluminous Mare Basalts and Their Possible Relationship to KREEP // Geophys. Res. 1985. Supplements. Vol.90. P. 365-371.
9. Govindaraju K. Compilation of Working Values and Sample Description for 170 International Reference Samples of Mainly Silicate Rocks and Minerals// Geostandards Newsletter. Vol. VIII, Special Issue, 1984, July. 90 p.
10. Sobornov O.F., Zolotukhina T.M. Radioelements in Standard Samples Pertaining to Magmatic Rocks Included in the Single System of the USSR State Standard Samples (According to Gamma-Spectrometric Data)// Geostandards Newsletter. 1987. Vol.XI. P. 123-126.

ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД  
С ПРИМЕНЕНИЕМ Ge(Li)- ДЕТЕКТОРА ПЛАНАРНОГО ТИПА

В последние годы методом активационного анализа получена довольно большая и достоверная информация о содержании широкого круга РЗЭ в различных СО горных пород / 2,3 /. Тем не менее, количество данных по содержанию диспрозия и гольмия в СО очень ограничено. Их определение традиционным методом ИНАА затруднено из-за большого фона в области низкой энергии, характерного для излучений радиорактивных изотопов, образующихся при нейтронной активации этих элементов.

Разработанные нами методики восполняют этот пробел. Так, для определения диспрозия и одновременно с ним европия проводили активацию образцов в течение 2 мин в потоке реакторных нейтронов  $10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  с помощью пневмопочты и через 1-2 ч измеряли (по 10-15 мин) характеристическое рентгеновское (ХРИ) и гамма-излучения радионуклидов  $^{165}\text{Dy}$  и  $^{152\text{m}}\text{Eu}$  на гамма-спектрометре с планарным Ge(Li)- детектором толщиной 5 мм и площадью  $95 \text{ мм}^2$  и анализатором АИ-4096. Разрешение спектрометра составляет 900 эВ на линии 122 кэВ  $^{57}\text{Co}$ .

Характеристическое рентгеновское излучение  $^{152\text{m}}\text{Eu}$  и гамма-излучение радионуклидов  $^{152\text{m}}\text{Eu}$  и  $^{165}\text{Dy}$  практически свободны от интерференций, а на ХРИ диспрозия накладывается рентгеновское излучение присутствующих в образце европия и самария (табл. I). Помехи от него незначительны, пока отношение площадей пиков  $K_{\alpha}(\text{Ho})$  и  $E=94,7$  кэВ в анализируемых образцах остается в пределах  $3 \pm 0,3$ . При превышении этого значения необходимо определять диспрозий по гамма-излучению 94,7 кэВ. Более подробно методика изложена в статье / I /.

Для определения гольмия, самария и лютетия проводили активацию эпитепмальными нейтронами, поскольку аналитические радионуклиды  $^{166}\text{Ho}$ ,  $^{153}\text{Sm}$  и  $^{176\text{m}}\text{Lu}$  имеют высокие значения резонансных интегралов в отличие от основных мешающих радионуклидов  $^{24}\text{Na}$  и  $^{56}\text{Mn}$ . Упаковки по 25 образцов вместе с образцами срав-

Таблица I

## Селективность анализа

Характеристики аналитических радионуклидов		Характеристики мешающих радионуклидов		R <sup>#</sup>						
Радионуклид	T <sub>1/2</sub> , ч	Энергии ХРИ и гам-излучения (Е), кэВ	Радионуклид	T <sub>1/2</sub> , ч	Энергии ХРИ и гам-излучения (Е), кэВ	1	2	4	24	48
<sup>152</sup> Eu	9,3	K <sub>α</sub> (Sm) 39,5+40,1	<sup>149</sup> Nd <sup>153</sup> Sm	1,8 48	K <sub>α</sub> (Fm) 38,2+38,7 K <sub>α</sub> (Eu) 40,9+41,5	1000	-	-	-	-
		E 122								
		K <sub>α</sub> (Eu) 40,9+41,5	<sup>152</sup> Eu	9,3	K <sub>α</sub> (Sm) 39,5+40,1	-	-	-	2	8
<sup>153</sup> Sm	48	E. 69,7	<sup>198</sup> Au <sup>187</sup> W	65 24	K <sub>α</sub> (Hg) 68,9+70,8 K <sub>β</sub> (Re) 69,2	-	-	-	0,61	0,56
		E 103,2	<sup>239</sup> Np	56	K <sub>α</sub> (Pu) 103,8	-	-	-	10	9
		K <sub>α</sub> (Ho) 46,7+47,6	<sup>152</sup> Eu <sup>153</sup> Sm <sup>80</sup> Br	9,3 48 4,4	K <sub>β</sub> (Sm) 46,6 K <sub>β</sub> (Eu) 47,0+48,3 E 48	-	10	-	-	-
<sup>165</sup> Dy	2,34	E 94,7	<sup>149</sup> Nd <sup>233</sup> Th	1,8 0,34	E 94,7 E 94,7	700	-	-	-	-
		E 94,7				900	-	-	-	-
<sup>166</sup> Ho	27	K <sub>α</sub> (Er) 48,2+49,1 E 80,6	<sup>153</sup> Sm <sup>198</sup> Au	48 65	K <sub>β</sub> (Eu) 47,0+48,3 K <sub>β</sub> (Hg) 80,2	-	-	-	0,65	0,5
		K <sub>α</sub> (Lu) 53,0+54,3 E 88,3	<sup>165</sup> Dy <sup>109</sup> Pd	2,34 13,5	K <sub>β</sub> (Ho) 53,8+55,3 E 88	-	4	-	-	3
<sup>176</sup> Lu	3,7	E 88,3				-	20	-	-	-

\* К - отношение масс мелющего и дробящего элементов, при котором их близкие по энергиям рентгеновские или гамма-излучения приводят к образованию пиков одинаковой площади.

Таблица 2  
Содержание редкоземельных элементов в стандартных образцах горных пород (P=0,95), в г/г

Стандартный образец	Европий		Самарий		Диспрозий		Гольмий		Лютеций	
	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2
СТД-1А	СОС*	5,0±0,9	СОС*	17±1	6,0±0,6	6±1	1,0±0,2	1,2±0,3	≤ 0,3	(0,3)
СТ-1А	2,0±0,3	2,3±0,6 (0,1)	5,3±0,2	5±2	5,5±0,6	(5)	1,2±0,2	(1,3)	< 0,5	0,5±0,1
СТ-1А	-		2,5±0,6	5±2	6,2±0,8	(6)	1,7±0,2	1,5±0,3	1,8±0,8	1,9±0,5
СТД-2	5,0±0,2	-	18±1	-	5,6±0,8	-	0,9±0,2	-	< 0,3	-
СТ-2	1,7±0,2	-	4,6±0,5	-	4,6±0,7	-	1,2±0,2	-	≤ 0,5	-
СТ-2	1,5±0,2	-	3,6±0,4	-	1,3±0,1	-	-	-	-	-
СТ-3	0,4±0,2	0,4±0,1	10±1	10±1	8,2±1,0	-	2,0±0,3	-	0,9±0,2	0,9±0,2
СА-1	1,7±0,	-	6,7±0,3	-	5,0±0,6	-	0,9±0,1	-	0,4±0,2	-
ССЛ-1	2,4±0,3	-	11±2	-	7,8±0,9	-	1,6±0,3	-	0,6±0,2	(0,6)
СНС-2	8,6±0,9	-	24±3	-	11,4±1,2	-	1,9±0,5	-	≤ 0,6	-
СЛО-8	0,85±0,25	-	3,8±0,4	-	2,3±0,4	-	0,7±0,1	-	-	-
СИ-1	0,12±0,02	-	0,61±0,03	-	0,35±0,05	-	0,09±0,05	-	-	-
СИ-2	0,7±0,2	-	1,6±0,4	-	0,9±0,3	-	0,24±0,09	-	-	(0,1)
СИ-3	1,4±0,3	-	4,6±0,5	-	3,6±0,7	-	0,9±0,2	-	≤ 0,24	-
ДВМ-1	≤ 0,1	-	15±3	-	19±2	-	4,1±0,4	-	1,3±0,3	-

\* При определении европия и самария СТД-1А использовался в качестве стандартного образца сравнения. 1 - установленное содержание С ± б, 2 - аттестованное значение содержания.

нения облучали в кадмиевой фольге толщиной 0,5 мм в течение 10 мин в потоке нейтронов  $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , через 2-4 ч после облучения измеряли по 10 мин активность гамма-излучения радионуклида  $^{176\text{m}}\text{Lu}$  ( $E=88,3 \text{ кэВ}$ ), через сутки - активность гамма-излучения  $^{166}\text{Ho}$  (80,6 кэВ), а также линии гамма-излучения 69,7 кэВ и 103,2 кэВ радионуклида  $^{153}\text{Sm}$  по 25-30 мин на том же спектрометре. К сожалению, ХРИ лютеция и гольмия невозможно использовать для ИНАА, поскольку на  $K_{\alpha}(\text{Lu})$  и  $K_{\alpha}(\text{Er})$  накладывается интенсивное рентгеновское излучение радионуклидов  $^{165}\text{Dy}$  и  $^{153}\text{Sm}$ , имеющих сходные периоды полураспада соответственно с радионуклидами  $^{176\text{m}}\text{Lu}$  и  $^{166}\text{Ho}$ , зато энергия гамма-излучения этих радионуклидов практически свободна от интерференций. При определении самария необходимо учитывать присутствие в образцах вольфрама и урана. Правильность учета интерференций необходимо контролировать по отношению площадей пиков 103,2 и 69,7 кэВ, которое в пределах 10% равно четырем для "чистого" радионуклида  $^{153}\text{Sm}$ .

Нами проведены количественные определения европия, самария, диспрозия, гольмия и лютеция в 30 различных СО. Полученные данные (табл. 2) согласуются с имеющимися аттестованными значениями. Пределы обнаружения этих элементов в нефелиновом сиените СНС-2 и известняке СИ-1 составляют соответственно, в г/т: для Eu - 0,2 и 0,02; Sm - 0,3 и 0,015; Dy - 0,5 и 0,1; Ho - 0,6 и 0,06; Lu - 0,6 и 0,17. Для большинства СО относительные стандартные отклонения при определении диспрозия не превышают 10 %, самария и европия - 15 %, гольмия - 20%, а для лютеция могут достигать величины 35 %.

#### Литература

1. Кабирова Г.М., Сметанников В.В., Солоухин В.П. Инструментальное нейтронно-активационное определение диспрозия и европия в стандартных образцах горных пород // Геохимия, 1987. - № 5. С. 739-741.

2. Пархоменко В.С. Анализ элементного состава стандартных образцов геологических проб на основе высокоразрешающей гамма-спектрометрии// Спектрометрические методы анализа в геохимии. Новосибирск, 1980. С. 18-31.

3. Смирнова Е.В., Лончих С.В., Сидоровский А.И. Новые данные о содержании редкоземельных элементов в стандартных образцах СГД-1А, СГ-1А, СТ-1А и правильность их определения различными методами// Журн. аналит. химии, 1984, Т.39, № 10. С. 1804-1812.

А.И. Булнаев

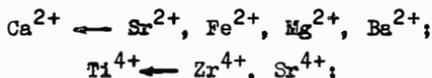
НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТИПОХИМИЧЕСКИХ  
ОСОБЕННОСТЕЙ

ПОРОД МАССИВА АФРИКАНДА

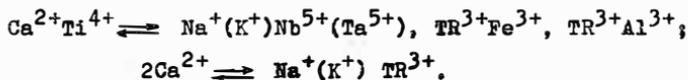
Перовскит относится к минералам, широко распространенным в природе. Он может быть не только акцессорным, но и в ряде случаев породообразующим. Весьма характерен перовскит для пород щелочных ультраосновных массивов Кольского полуострова и Северной Карелии. Повсеместное распространение его во всех типах пород названных массивов отражает их главную петрохимическую особенность — обогащение титаном и кальцием при недостатке кремнезема / 2,3 /. В большей части пород щелочно-ультраосновных массивов перовскит представлен несколькими генерациями, различающимися морфологическими и типохимическими особенностями, а также видом парагенетической ассоциации. Типохимические особенности перовскитов, включающие специфический характер распределения редких элементов в каждой генерации минерала, в значительной степени зависят от физико-химических условий петрогенеза и поэтому требуют всестороннего изучения.

Несмотря на простую формулу —  $\text{CaTiO}_3$ , химический состав перовскита разнообразен. Известно, что он содержит Na, K, Sr, Fe, Nb, Ta, F, PЗЭ, U и другие элементы, большая часть которых изоморфно замещает Ca и Ti. Для перовскита характерно действие различных схем изоморфизма / 2 /. При изовалентном изо-

морфизме возможно действие схем:



гетеровалентный изоморфизм происходит по схемам:



Целью исследования, результаты которого приведены в настоящей работе, было изучение деталей количественного распределения редких элементов в перовскитах разных генераций щелочно-ультраосновного массива Африканда (Кольский полуостров) для выявления тех типохимических особенностей этого минерала, которые отражают физико-химические условия его образования. Группа исследованных редких земель включает в себя как легкие, так и средние и тяжелые лантаноиды. Количество исследованных образцов перовскитов выбрано таким образом, чтобы после статистической обработки результатов с обоснованной степенью достоверности можно было установить связи как между химическими элементами, так и между образцами.

Среди различных массивов Каледонского комплекса щелочно-ультраосновных пород массив Африканда является наиболее простым / 3 /. Для ассоциаций минералов этого массива характерна в основном магматическая кристаллизация, но некоторое развитие получили и постмагматические процессы преобразования минералов этого массива, в том числе и перовскитов.

По геологическому строению массив Африканда представляет классический пример интрузивов так называемого центрального типа, имеющих в плане зонально-кольцевое строение. От периферии к центру в нем выделяются четыре зоны пород разного петрографического состава. Внешняя зона (наибольшая ширина - 500 м), окаймляющая массив в виде незамкнутого с севера кольца, сложена щелочными (нефелиновыми) пироксенитами. В северной части массива с вмещающими интрузию гнейсами контактируют породы второй зоны - мелкозернистые пироксениты, связанные с пироксенитами внешней зоны постепенными переходами. В зоне широко представлены процессы перекристаллизации и ослюденения пироксенитов. По направлению к центру массива мелкозернистые пироксениты постепенно

сменяются средне- и крупнозернистыми разностями, образующими третью зону, максимальную по площади. Отдельными пятнами крупнозернистые пироксениты встречаются и среди мелкозернистых.

Наиболее сложное строение имеет центральная часть массива (четвертая зона). Здесь развиты грубозернистые пироксениты, оливиниты, кальцит-амфибол-пироксеновые породы и разнообразные по составу щелочные пегматиты, жилы которых рассекают пироксениты и оливиниты. Последние залегают в виде отдельных блоков-ксенолитов среди крупнозернистых пироксенитов. В щелочных пегматитах выделяются четыре типа разновозрастных пород, различающихся по минеральному составу: рудные пегматиты, шерломито-пироксено-нефелиновые пегматиты, пироксено-нефелиновые пегматиты и ийолит-пегматиты. Породы, вмещающие тела пегматитов - пироксениты и оливиниты, обычно интенсивно изменены метасоматически.

Основная масса перовскита сосредоточена в оливинитах и пироксенитах, в которых он выступает как один из главных породообразующих минералов. Широко развит перовскит и в щелочных пегматитах, причем большая его часть концентрируется в рудных пегматитах, а меньшая - в наиболее ранних и в самых поздних разностях. В соответствии с минералого-петрографическими особенностями массива Африканда в нем выделяют следующие генерации перовскита: I - из оливинитов; Па - из неизмененных мелкозернистых пироксенитов; Пб - из измененных крупнозернистых пироксенитов; Ша - из ранних щелочных пегматитов; Шб - из рудных пегматитов и Шв - из поздних рудных пегматитов.

#### Методика анализа

Для анализа были отобраны монофракции перовскитов вышеперечисленных генераций. По две параллельные навески каждой из 28 проб перовскитов массой по 40-50 мг, запаянные в ампулах из особо чистого кварца, облучались совместно с многоэлементными эталонами (СО) в кадмиевом экране потоком нейтронов плотностью порядка  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  в течение 12 ч.

Режим облучения образцов надтепловыми нейтронами был использован в связи с известным обогащением перовскита легкими РЗЭ для того, чтобы на фоне высоких содержаний Iа, Се и Nd

с необходимой точностью определить концентрации средних и тяжелых лантаноидов. Легкие РЗЭ обладают сравнительно небольшими значениями резонансного интеграла активации / 5 /, поэтому при облучении проб потоком надтепловых нейтронов активация La, Ce и Nd оказывается ослабленной по сравнению с активациями остальных лантаноидов и ряда других элементов.

Результаты ИНАА перовскитов показали, что облучение проб надтепловыми нейтронами привело не только к выравниванию активностей изотопов легких и тяжелых лантаноидов, но также и к более надежному определению содержаний церия и некоторых других редкоземельных элементов за счет устранения вклада "осколочной" активности от деления ядер  $^{235}\text{U}$ .

Измерение и обработка спектров гамма-излучения активированных образцов выполнены с помощью аппаратного комплекса, включающего в себя два ППД, 4096-канальный анализатор импульсов и ЭВМ. Для регистрации гамма-излучения с энергией от 30 до 300кэВ использовался детектор IG-25 из "сверхчистого" германия фирмы "Princeton Gamma Technology" с толщиной чувствительного слоя 5 мм и энергетическим разрешением 550 эВ по линии I2I,78 кэВ радиоизотопа  $^{152}\text{Eu}$ . Для работы в энергетическом диапазоне от 200 до 2000 кэВ применялся коаксиальный Ge(Li)- детектор с рабочим объемом 35 см<sup>3</sup> и энергетическим разрешением 2,6 кэВ по линии I332,5 кэВ радионуклида  $^{60}\text{Co}$ .

Измерения спектров проводились в два этапа - через 6-8 дней после окончания облучения исследовалось гамма-излучение сравнительно короткоживущих радионуклидов ( $^{140}\text{La}$ ,  $^{153}\text{Sm}$ ,  $^{239}\text{Np}$  и др.), а через 20-30 дней - излучение радионуклидов с большими периодами полураспада ( $^{233}\text{Pa}$ ,  $^{182}\text{Ta}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  и др.). Время измерения каждого спектра выбиралось таким, чтобы в пиках аналитических линий было накоплено число импульсов, обеспечивающее статистическую погрешность, не превышающую первых процентов. На первом этапе спектрометрии время измерений равнялось 2000 с, на втором - увеличивалось до 4000 с. Пороги чувствительности определения элементов, полученные при анализе перовскитов, на несколько порядков ниже минимальных содержаний определявшихся элементов в исследованных образцах.

В каждом образце перовскита определялись концентрации вось-

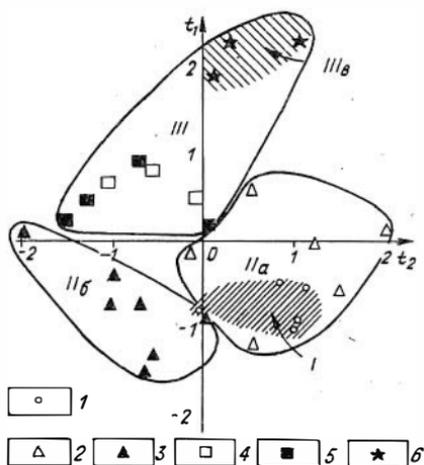
ми редкоземельных элементов (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Ho, Tb и Yb), а также Ta, Th и U. Для количественных определений элементов использовалась методика ИНАА, описанная в работе / 1 /.

✖ ✖ ✖

По данным ИНАА перовскитов проведена классификация всех исследованных образцов на базе многомерного статистического анализа по методике главных компонент / 4 /, которая подтвердила существование различающихся по составу редких элементов групп этого минерала в породах массива Африканда и выявила некоторые самые общие черты различия между группами.

Результаты факторного анализа показали, что первые два главных компонента берут на себя более 80 % всей дисперсии: (первый компонент - 72,5 %, второй - 8,4 %). На рис. I изображено расположение двумерных наблюдений на плоскости первых двух главных компонент. Основной вклад дают содержания в перовскитах легких и средних лантаноидов и тория а основной вклад во второй главный компонент ( $t_2$ ) вносят содержания иттербия, тантала и урана.

Рис. I. Результаты факторного анализа данных по содержанию редких элементов в перовскитах: 1 - из оливинитов; 2 - из первичных пироксенитов; 3 - из вторичных пироксенитов; 4 - из ранних щелочных пегматитов; 5 - из рудных пегматитов; 6 - из поздних рудных пегматитов.  $t_1$  и  $t_2$  - главные компоненты



По расположению образцов перовскитов на плоскости главных компонент  $t_1$  и  $t_2$  можно сделать несколько важных заключений. Прежде всего, можно констатировать практически полное разделение генераций Па (перовскиты из первичных мелкозернистых пироксенитов), Пб (перовскиты из крупнозернистых вторичных пироксенитов) и Ш (перовскиты из рудных пегматитов). Генерация I (перовскиты из оливинитов) находится в пределах поля, охватываемого образцами генерации Па. Генерация Ш отделяется от всех других значениями фактора  $t_1$ , т.е. содержаниями легких и средних лантаноидов и тория. В пределах генерации Ш четко выделяется подгруппа Шв (кубические перовскиты из поздних рудных пегматитов). От перовскитов из пегматитов ранних и средних генераций перовскиты подгруппы Шв отличаются фактором  $t_2$ , т.е. в основном содержанием иттербия, тантала и урана. Наконец, если сравнить расположение генераций I и Шв, то видно, что самые ранние и самые поздние перовскиты различаются только фактором  $t_1$ .

Таким образом, результаты факторного анализа показывают, что изученные образцы перовскитов массива Африканда уверенно дифференцируются по группам, относящимся к оливинитам, пироксенитам и пегматитам. Кроме того, отчетливо выделяются подгруппы первичных и вторичных пироксенитов, а также подгруппа перовскитов последней генерации в пределах группы рудных пегматитов.

Изучение типохимических особенностей перовскитов выделенных групп и подгрупп проведено на базе анализа средних содержаний элементов, представленных в таблице. Изменение относительных количеств элементов в перовскитах по мере смены одних вмещающих пород другими показано в виде графиков на рис. 2 (за единицу в каждом случае принята концентрация соответствующего элемента в перовскитах наименее дифференцированных пород - оливинитов). Особенности геохимического поведения элементов установлены в результате рассмотрения вариационных диаграмм отношений  $La/Nd$ ,  $Ce/La$ ,  $Ce/Nd$  и др., представленных на рис. 3.

Изменение содержаний легких лантаноидов можем видеть на рис. 2а. La и Nd ведут себя на редкость синхронно - их графики практически совпадают, в то время как график для Ce идет значительно выше, что указывает на его постоянный избыток в перовскитах. Возможные причины избыточного накопления церия в перовскитах будут рассмотрены ниже после анализа относительного накопления элементов.

Концентрации редких элементов в перовскитах из щелочных ультраосновных пород массива Африканда, г/т

Породы		Перовскиты		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Ho	Yb	Ta	Th	U
		гене-рация	пробы											
Оливиниты	I	A0-I	3203	8500	2360	247	82	44	25	56	39I	469	4I	
		A-252	5894	I2540	37I0	387	I13	44	I3	52	53I	703	48	
		A-3I6	6I33	II450	3250	354	I15	6I	28	59	504	567	50	
		A-553	4079	II600	2640	396	I04	59	2I	38	496	385	50	
		A-I24	3930	I0420	2720	3I0	64	48	29	58	4I7	440	40	
		Среднее	4650	I0900	2940	340	96	5I	23	53	486	5I3	46	
	Ироксениты	IIa	AP-I/I	503I	I89I0	4800	470	I33	92	I4	76	754	778	67
			A-235	I0955	I9860	5600	678	I28	84	I5	70	457	725	I37
			A-I38	634I	I4000	3200	450	I29	7I	I5	67	625	5I8	57
			A-298	3870	8430	2390	263	I05	32	I0	47	36I	I5I	55
AP-I/2			5656	I9580	4620	507	I32	54	I5	44	500	652	95	
A-565			38I1	I8560	4870	496	I32	75	I9	58	753	722	56	
Среднее		5940	I6560	4250	480	I27	68	I5	60	575	59I	78		
Перекристаллизованные ироксениты		IIб	AP-2/I	4059	I0570	2570	288	45	47	9	I5	4I2	554	32
			A-248	3334	7800	I750	289	68	37	5	22	357	I38	48
			A-602	4644	II7I0	2300	460	I10	56	I0	36	53I	I95	97
	A-343		4406	I4470	2330	436	72	76	27	25	5I0	334	56	
	A-337		46I5	I27I0	3000	365	85	42	I6	39	42I	338	57	
	A-506		4525	I5570	3480	535	I27	86	28	20	740	670	59	
	A-I50		54I8	I8460	3520	64I	I44	94	2I	23	553	640	I24	
	Среднее	4430	I3040	27I0	430	93	63	I7	26	503	4I0	68		
Рудные пегматиты	Ранние	IIIa	A-279	5686	25640	4940	590	I49	I02	34	56	53I	8I5	I04
			A-459	6996	25220	3950	802	I42	9I	42	55	440	898	I28
			AP-I/I	82I7	26220	4200	7I2	I45	I04	43	60	526	786	I24
		Среднее	6970	25690	4360	680	I45	99	40	57	499	833	II9	
	Рудные	IIIб	AP-I/2	5240	23040	3670	708	I43	86	I7	37	466	870	I3I
			A-484	7026	25900	4790	743	I89	I06	40	57	544	846	I30
			A-I12	6520	20680	4080	759	I62	96	I9	40	558	9I9	I33
			AP-I/3	9288	2I330	4240	5I0	I54	76	2I	49	458	644	85
			Среднее	7020	24240	4200	680	I62	9I	24	46	506	820	I20
	Поздние	IIIв	AP-I/4	I0092	32420	8050	953	227	I55	30	7I	I153	I709	I22
AP-I/5			I0568	30I00	7900	897	I96	I22	32	52	I063	I504	I27	
A-306			I0866	32790	7050	906	250	I48	33	54	I285	I724	I23	
Среднее			I05I0	3I770	7670	920	224	I42	32	59	I167	I646	I24	

На графиках рис. 2,а видно снижение относительного количества всех трех легких лантаноидов в перовскитах вторичных пироксенитов (генерация IIб) по сравнению с перовскитами из первич-

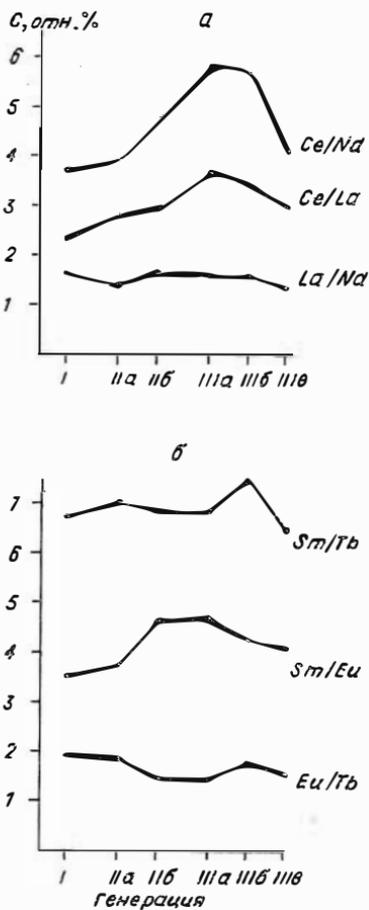
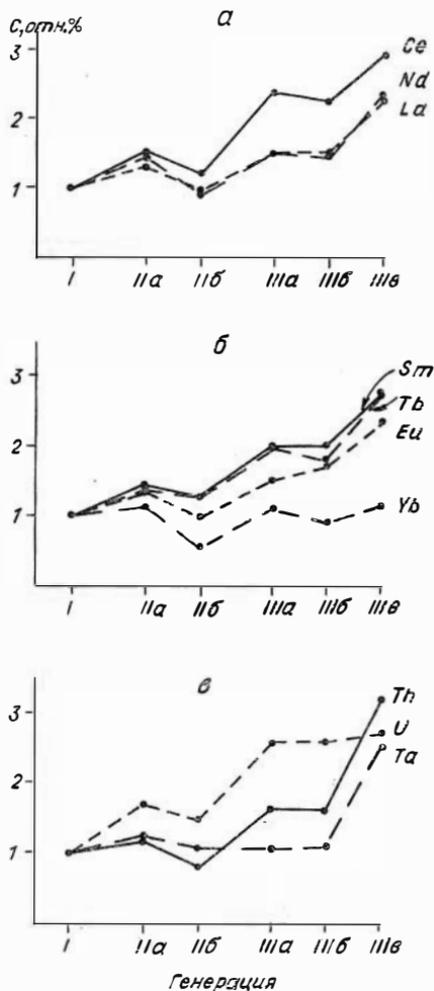


Рис.2. Вариации содержания: а - La, Ce, Nd; б - Sm, Tb, Eu, Yb; в - Ta, Th, U в перовскитах разных генераций по результатам ИНАА

Рис.3. Диаграммы соотношений в перовскитах: а - Ce/Nd, Ce/La, La/Nd; б - Sm/Tb, Sm/Eu и Eu/Tb

ных пироксенитов (генерация Па). Это снижение может свидетельствовать о том, что перовскиты в крупнозернистых пироксенитах образовались в результате перекристаллизации первичных мелкозернистых пироксенитов. Подобная перекристаллизация могла сопровождаться некоторым высвобождением редких элементов, в том числе и лантаноидов, которые образовывали при этом собственные (акцессорные) минералы или входили в виде изоморфных примесей в существующие с перовскитом другие минералы. В пределах группы Ш (перовскиты из щелочных пегматитов) практически нет заметной разницы в содержании легких РЗЭ между генерациями Ша и Шб, но, как уже отмечалось, выделяется максимальными концентрациями La, Ce и Nd подгруппа Шв.

Поведение в перовскитах Sm, Eu, Tb и Yb видим на рис.2,а. Графики Sm и Tb идут очень близко друг к другу, но отмечается определенный дефицит Eu, причины которого будут рассмотрены ниже совместно с причинами избытка церия в перовскитах. Как и в случае легких РЗЭ, переход от первичных (генерация Па) ко вторичным (генерация Пб) пироксенитам сопровождается снижением содержаний Sm, Tb и Eu, но особенно резко уменьшается при этом концентрация Yb. В отличие от других лантаноидов, иттербий не накапливается и в перовскитах щелочных пегматитов.

Относительное изменение содержаний U, Th и Ta в перовскитах разных генераций представлено на рис.2,в. Поведение этих элементов не одинаково. Можно видеть, что накопление урана опережает обогащение перовскитов торием и танталом. Особенно заметно увеличение концентрации U в перовскитах из пегматитов, причем уже в самой ранней генерации (Ша). В дальнейшем, однако, содержание урана в перовскитах из пегматитов более поздних генераций (Шб и Шв) остается практически неизменным. Для Th характерно относительно слабое накопление при переходе к перовскитам из ранних пегматитов, но сильное в перовскитах последней генерации (Шв). Анализируя график изменения содержаний Ta, видим, что этот элемент является запаздывающим. Так, начиная с перовскитов генерации Пб, содержания тантала остаются на том же уровне, что и в перовскитах из оливинитов вплоть до перовскитов последней генерации, танталонность которых резко (в 2,5 раза) возрастает. Здесь следует заметить, что тантал, ион которого обладает большим зарядом и малым радиусом, в большей степени,

чем уран или торий, способен к комплексообразованию. Устойчивость этих комплексов в расплаве, по-видимому, препятствует обогащению танталом перовскитов целого ряда генераций. Как и для РЗЭ, для U, Th и Ta отмечается снижение концентраций в перовскитах из крупнозернистых пироксенитов по сравнению с перовскитами из первичных мелкозернистых пироксенитов. Это еще раз подтверждает гипотезу о перекристаллизации крупнозернистых из мелкозернистых.

Рассмотрим далее вариационные диаграммы, представленные на рис. 3, полагая, что существует связь, установленная в работе / 3 /, между составом лантаноидов и щелочностью перовскитсодержащих пород. Основность лантаноидов постепенно снижается при переходе от La к Lu, т.е., если брать отношение элемента с меньшим атомным номером к элементу с большим атомным номером, то с увеличением щелочности среды это отношение должно возрастать, и наоборот, отношение элемента с большим атомным номером к элементу с меньшим атомным номером должно уменьшаться.

Анализ диаграмм, изображенных на рис. 3, а, показывает, что в рассматриваемом случае отношения РЗЭ не отражают наличия связи между составом лантаноидов и щелочностью среды. Отношение La/Nd остается практически неизменным в перовскитах разных генераций, а отношение Ce/La возрастает при переходе от перовскитов из оливинитов к перовскитам из пегматитов, в то время как в случае наличия корреляции основности РЗЭ и щелочности пород это отношение должно уменьшаться.

Графики изменения отношений Ce/Nd и Ce/La иллюстрируют избыток церия в перовскитах, который характерен для перехода от перовскитов вторичных пироксенитов (генерация Пб) к перовскитам из ранних рудных пегматитов (генерация Ша). Однако в пределах группы перовскитов из пегматитов избыток Ce постепенно снижается в перовскитах более поздних генераций (Шб и Шв). Здесь, следовательно, также не проявляется связь между основностью лантаноидов и щелочностью пород. Если бы такая связь была, то отношения Ce/Nd и Ce/La менялись бы в противофазе, поскольку La находится в периодической системе до Ce, а Nd - после него.

По-видимому, избыточное количество Ce в перовскитах свя-

зано с возможностью перехода этого элемента в состояние  $Ce^{4+}$ , а поскольку разница в размерах ионных радиусов  $Ce^{4+}$  и  $Ca^{2+}$  меньше, чем у  $Ce^{3+}$  и  $Ca^{2+}$ , доступ церия в кристаллическую решетку перовскита может быть облегчен. Существование церия в двух валентных состояниях может быть предопределено условиями повышенной щелочности среды. Отмеченное снижение отношений  $Ce/Na$  и  $Ce/La$ , т.е. уменьшение избыточного количества церия в перовскитах из поздних пегматитов, отражает, по-видимому, снижение щелочности и температуры к концу процесса пегматитообразования.

На рис.3,б представлены графики изменения отношений  $Sm/Tb$ ,  $Sm/Eu$  и  $Eu/Tb$ . Отношение  $Sm/Tb$  меняется незначительно в перовскитах разных генераций. Диаграммы отношений  $Sm/Eu$  и  $Eu/Tb$  указывают на дефицит европия, который особенно проявляется в перовскитах из вторичных пироксенитов (генерация Пб) и из ранних пегматитов (генерация Ша). Действительно, для отношений  $Sm/Eu$  и  $Eu/Tb$  характерно противоположное изменение — максимуму на диаграмме  $Sm/Eu$  отвечает минимум на кривой  $Eu/Tb$ . Дефицит европия в перовскитах можно связать с возможностью перехода иона  $Eu^{3+}$  в состояние  $Eu^{2+}$ . Ионный радиус последнего значительно больше, чем радиус  $Ca^{2+}$ , поэтому доступ европия в кристаллическую решетку перовскита в виде  $Eu^{2+}$  затрудняется. Отметим, что наблюдаемый в перовскитах избыток Ce проявляется в тех же объектах, что и дефицит Eu, т.е. процесс  $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$  коррелирует с процессом  $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$  (реакции восстановления протекают одновременно с реакциями окисления).

Снижение щелочности среды при образовании поздних пегматитов, обусловившее относительное уменьшение избытка Ce и дефицита Eu, объясняет также и характер поведения Th и Ta в перовскитах последних генераций (см. рис.2,в). Устойчивость комплексных соединений уменьшается с понижением щелочности. Обладая наибольшим ионным потенциалом (отношение валентности к ионному радиусу), Ta среди исследованных элементов в максимальной степени способен к комплексообразованию. Именно поэтому он наиболее долго удерживается в расплаве, вплоть до заключительной стадии его эволюции.

1. Облучение проб потоком надтепловых нейтронов повысило селективность ИНАА и позволило одновременно определять содержание легких, средних и тяжелых РЗЭ, тантала, тория и урана в образцах перовскита - породообразующего минерала щелочно-ультраосновных пород массива Африканда.
2. Результаты ИНАА перовскитов подтвердили существование генетически различных групп этого минерала в массиве Африканда, соответствующих его главным типам пород.
3. Изменение абсолютных содержаний РЗЭ, тантала, тория и урана, а также изменение отношений содержаний элементов при переходе от перовскитов одной генерации к другой тесно связаны с особенностями петрогенеза и отражают металлогеническую специализацию пород массива.
4. Методом ИНАА зафиксированы различия в геохимическом поведении РЗЭ, относящихся к одной и той же подгруппе. В подгруппе легких лантаноидов выявлено аномальное поведение церия, в подгруппе средних лантаноидов - европия. Выдвинуто предположение о связи этих аномалий с возможностью изменения валентного состояния Се и Eu при изменении окислительно-восстановительного режима среды минералообразования.

#### Литература

1. Булнаев А.И., Ваганов П.А., Кузнецов Р.А., Панкратов В.Б. Исследование стандартных образцов горных пород методом инструментального нейтронно-активационного анализа с использованием гамма-спектрометрии высокого разрешения// Прикладная ядерная спектроскопия. М., 1979. Вып.9, С. 232-242.
2. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1975. 519 с.
3. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии/ Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г. и др. М.: Недра, 1965. 772 с.
4. Классификация многомерных наблюдений / Айвазян С.А., Бержаева З.И., Староверов О.В. и др. М.: Статистика, 1974. 240 с.
5. Меднис И.В. Справочные таблицы для нейтронно-активационного анализа. Изд. 2. Рига: Зинатне, 1974. 206 с.

Ю.Г.Шипицын, Е.И.Ломоносова, А.О.Пяллинг, В.М.Цибульчик  
МЕТОДИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПРОДУКТОВ  
ВЫВЕТРИВАНИЯ  
(с использованием ядерно-физических методов анализа)

Изучение форм нахождения и подвижности элементов при выветривании горных пород привлекает многих исследователей, однако количественные решения связанных с этим геохимических вопросов не обеспечены необходимыми методическими разработками. Из методов изучения состояния микроколичеств радиоактивных изотопов наряду с сорбцией, центрифугированием, диффузией, радиографией и т.д. применяется метод выщелачивания, который был разработан и применен И.Е.Стариком для изучения поведения естественных и искусственных изотопов в твердых телах / 2,3 /. Сущность метода заключается в исследовании связей между состоянием изотопов в твердом теле и способностью их переходить в раствор. Выщелачиваемость зависит от многих трудноучитываемых факторов, однако ее можно представить как сумму следующих процессов / 3 /:

1. Переход в раствор всех радиоактивных изотопов, входящих в состав твердого тела, связанный с растворением этого тела.

2. Собственно выщелачивание, извлечение радиоактивных изотопов из нарушений кристаллической решетки помимо ее растворения.

3. Десорбция с поверхности.

Роль перечисленных процессов зависит не только от состояния радиоактивного изотопа в кристалле и на поверхности твердого тела, но и от состава взаимодействующего раствора, состояния кристаллической решетки, сорбционной способности поверхности и т.д. В чистом виде эти процессы обычно не встречаются, так как растворение в той или иной степени происходит в любых взаимодействующих растворах, а в случае сильноокислой среды, где доминирующим процессом будет растворение, происходит и десорбция, и выщелачивание. В связи с трудностью разделения вышеназванных процессов И.Е.Стариком был предложен принцип сравнительного выщелачивания / 1 /, который заключается в вычислении отношений изотопов, перешедших в раствор в одном и том же опыте. Тем самым исключается влияние различий в условиях эксперимента.

Для наиболее полной реализации принципа сравнительного выщелачивания в данной работе применены в качестве аналитического окончания нейтронно-активационный и рентгенорадиометрический методы элементного анализа / 4,5 /. Их неоспоримым преимуществом, в данном случае, перед другими методами является многоэлементность, позволяющая определять до 30 микроэлементов за 2-3 измерения одной навески пробы, и низкие пределы определения по большинству из них.

### Описание методики

Выщелачивающие растворы. Для обработки методики использовали растворы  $H_2SO_4$  с концентрацией 1,45 моль/л (далее - кислый раствор),  $NaOH$  с концентрацией 0,017 моль/л (щелочной раствор). Для выяснения более детальной картины перехода редких и редкоземельных элементов в жидкую фазу готовили растворы с различным значением pH. В кислой области -  $H_2SO_4$  с pH 3,4; 4,8; 5,1; 5,4; 5,85; 6,25; 6,45. В щелочной -  $NaOH$  с pH 7,5; 7,8; 8,2; 8,6; 10,8; 12,2, стабилизированные добавлением небольшого количества насыщенного раствора буры. Изменения pH растворов от длительности контакта с пробами без перемешивания в открытом стаканчике показаны в табл. I. Изменения pH в течение 46 ч незначительны. Точность измерения pH составляла  $\pm 0,2$  %.

Геологический материал. Для проведения экспериментов по выщелачиванию были выбраны пробы выветрелых пород с различным уровнем концентраций в них редких и РЗЭ. С кларковым содержанием взяты пробы ЛПЦ-31-69 и ЛПЦ-36-69 (элювий гранитов из предгорий Алтая), с повышенным уровнем содержания - ЛПЦ-228-70 и ЛПЦ-92-70 (элювий щелочных пород Енисейского кряжа), а также ЛПЦ-215-73 и ЛПЦ-220-73 (элювий редкометалльных гранитов Северного Казахстана). Околорудные и рудные концентрации редких элементов зафиксированы в пробах ЛПЦ-10-82, ЛПЦ-14-82 и ЛПЦ-35-82 (элювий щелочных гранитов Тувы). В эксперименте использовались размерные фракции вышеперечисленных проб, отличающихся минеральным составом; фракция в мм: А - 0,05-0,01, Б - 0,01-0,001, В - < 0,001, Г - 0,1-0,05.

Таблица I

Изменение значений pH растворов в зависимости  
от времени контакта с образцом

Расчетное значение pH	Исходный раствор			228-исходная			228-Б		
	Время контакта, ч								
	2	22	46	2	22	46	2	22	46
I	1,45	1,30	1,40	1,50	1,20	1,43	1,60	1,08	1,30
3	3,01	3,11	3,20	3,26	3,40	3,66	3,10	2,85	3,13
7	7,82	7,00	6,58	6,60	6,70	6,58	6,73	6,73	6,43
9	8,57	7,68	6,70	7,30	7,45	6,84	7,30	7,35	7,10
II	10,8	9,65	8,51	10,50	9,86	8,67	10,00	9,83	9,43
13	12,2	11,7	10,7	12,50	11,4	10,40	12,20	11,8	10,8

Выщелачивание. Облученные на реакторе флюенсом тепловых нейтронов  $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> образцы проб массой 0,1 г помещали в химический стакан цилиндрической формы диаметром 25-30 мм, заливали выщелачивающим раствором объемом 50 мл и перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 250 об/мин необходимое по условию опыта время. После перемешивания содержимое стакана оставляли в течение 20-24 ч до появления четкой границы между жидкой и твердой фазами. С помощью капиллярной трубки раствор сливали в отдельный химический стакан, высушивали на плите при температуре 70-90°C до сухого остатка, и его активность измеряли на спектрометре. Количество элемента, перешедшего в раствор, определялось в процентах от содержания его в образце (R, %).

Nb и Zr определяли методом PPA / 5 /, для чего сухой остаток после измерения наведенной активности растворяли в царской водке и выкапывали на спрессованную фильтровальную бумагу, имеющую форму таблетки и помещенную на тонкую фторопластовую пленку. После выкапывания бумагу заклеивали липкой полиэтиленовой пленкой и проводили измерение.

Точность результатов. Основными источниками ошибок определения количества элемента, перешедшего в раствор, следует назвать статистическую ошибку спектрометрических измерений, геометрический фактор и присутствие твердых частиц в жидкой фазе.

Оценка этих источников показала:

1. Статистическая ошибка измерений не превышала во всех случаях 20 % для кларковых содержаний определяемых элементов, 10 % для повышенных и  $\leq 5$  % для рудных концентраций.

2. Ошибка за счет геометрии возникает из-за неодинаковой толщины дна стаканов и высыхании части раствора на стенках. Ее величина не превышает 15 %.

3. Неточность разделения жидкой и твердой фаз из-за взвешенных частиц оценена следующим образом. В отдельных пробах после отстоя в течение 24 ч не устанавливалась четкая граница между фазами - наблюдалось помутнение в нижней части раствора. В таких случаях слитый раствор центрифугировался в течение 15 мин со скоростью 4000 об/мин. Отделенные таким образом твердые частицы составляли  $\geq 0,15$  % от веса выщелачиваемой пробы. На этом основании сделан вывод, что присутствие твердой фазы в жидкой не превышает 0,15 % от веса выщелачиваемой пробы. При большей концентрации взвесей они удалялись центрифугированием. При переходе в раствор менее 1 % элемента точность результатов определяется в основном степенью чистоты отбора водной фазы.

### Результаты и обсуждение

Зависимость значений  $R$ , перешедших в раствор элементов от времени перемешивания фаз (фракции пробы ЛПЦ-35-82 в кислом растворе ( $\text{pH}=5,4$ )) показана на рис.1. Через 3-4 ч практически прекращается переход элементов в раствор. При перемешивании в течение 16 ч и более происходит некоторое увеличение значения  $R$ , обусловленное, по-видимому, механическим разрушением кристаллической решетки минералов. Количество перешедшего в раствор элемента будет в этом случае зависеть от механической прочности минерала, в котором он концентрируется. За 1-3 ч перемешивания в раствор переходит 60-80 % элемента по отношению к количеству его, перешедшему в раствор за 16 ч. Поэтому в последующих экспериментах время перемешивания было ограничено 1 ч.

Зафиксированы различные значения  $R$  в одном опыте для редких (РЭ) и редкоземельных элементов и различные его значения по разным фракциям пробы для одного элемента.

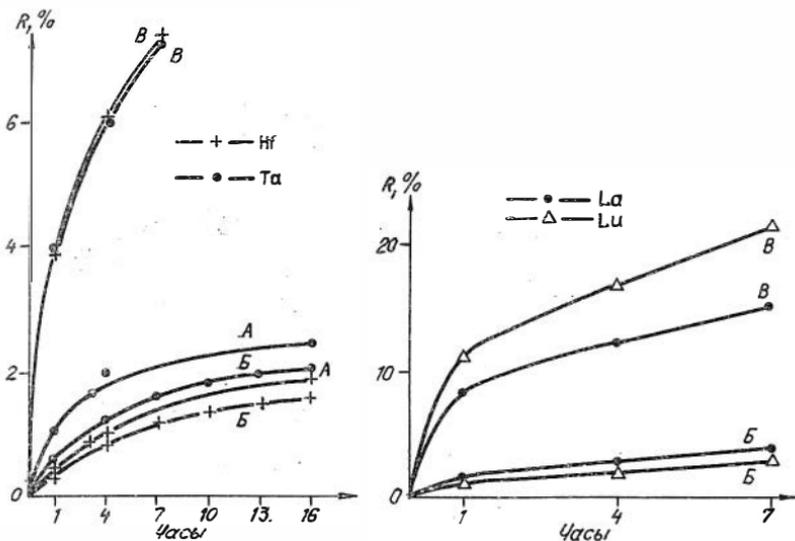


Рис. I. Зависимость значений R от времени перемешивания фаз

Изучение изменения значения R как функции pH, проведенное на фракциях пробы ЛПЦ-35-82, показало, что можно выделить три области pH, где кривая выщелачивания имеет особенности (рис. 2):

1. Кислая область (до pH=5,0), где наиболее отчетливо проявились индивидуальные свойства лантаноидов (рис. 2) и где при длительном выщелачивании наблюдается увеличение значения R, возможно, за счет разрушения кристаллической решетки минералов.

2. Нейтральная и околонейтральная области (pH=6-8), в которых зафиксирован прогиб кривой с минимумом в районе значений pH=7,0-7,5.

3. Области pH=4,5-6 и 8-13, где зависимость носит в основном горизонтальный характер, но отмечается различная величина значений R для кислой и щелочной сред.

На рис. 3,4 и в табл. 2,3 приведены результаты выщелачивания проб различных кор выветривания и их фракций в кислом и щелочном растворах в течение часа. Анализируя данные, можно отметить следующие особенности перехода различных групп элементов в водную фазу.

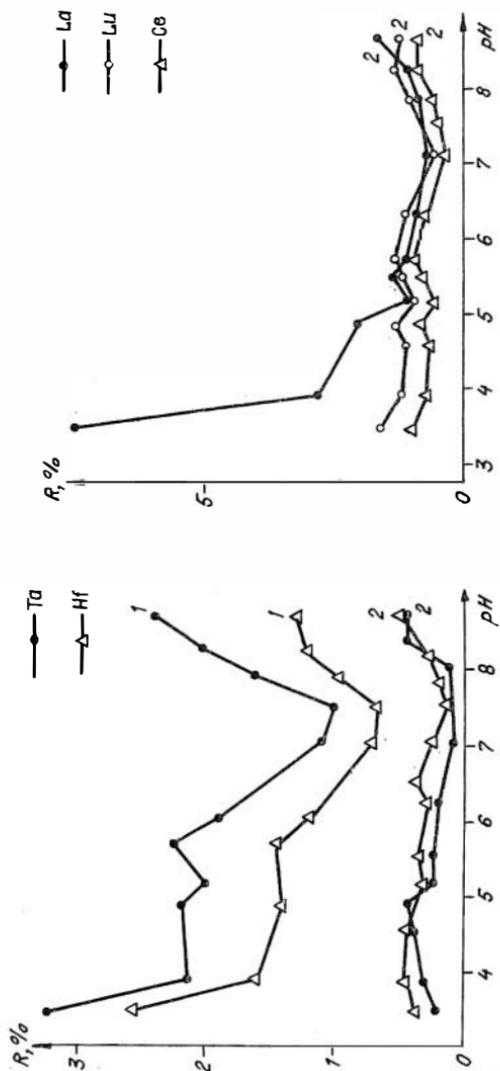
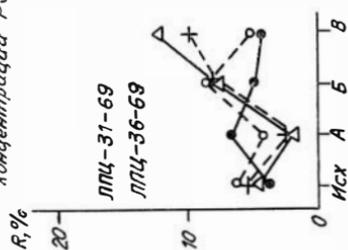
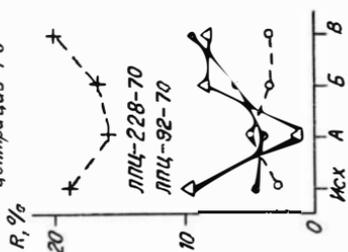


Рис.2. Зависимость значений  $R_1$  от pH раствора. Время контакта фаз:  
 1 - 10 ч; 2 - 1 ч

Кислородный уровень концентрации РЗ



Повышенные концентрации РЗ



Рудные концентрации РЗ

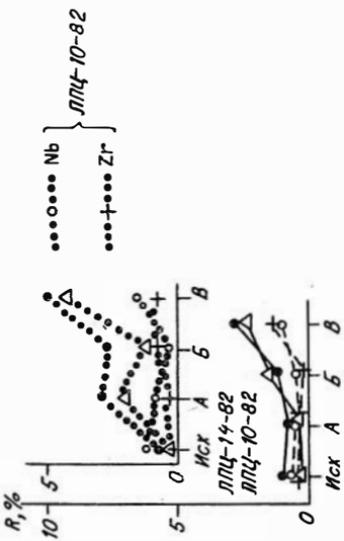
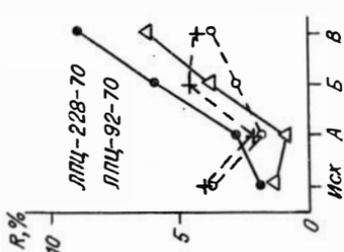
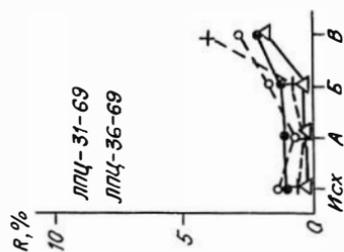
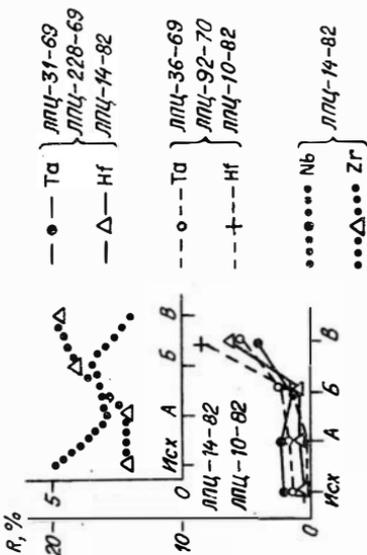


Рис.3. Величина R для Ta, Hf, Nb, Zr в кислом и щелочном растворах

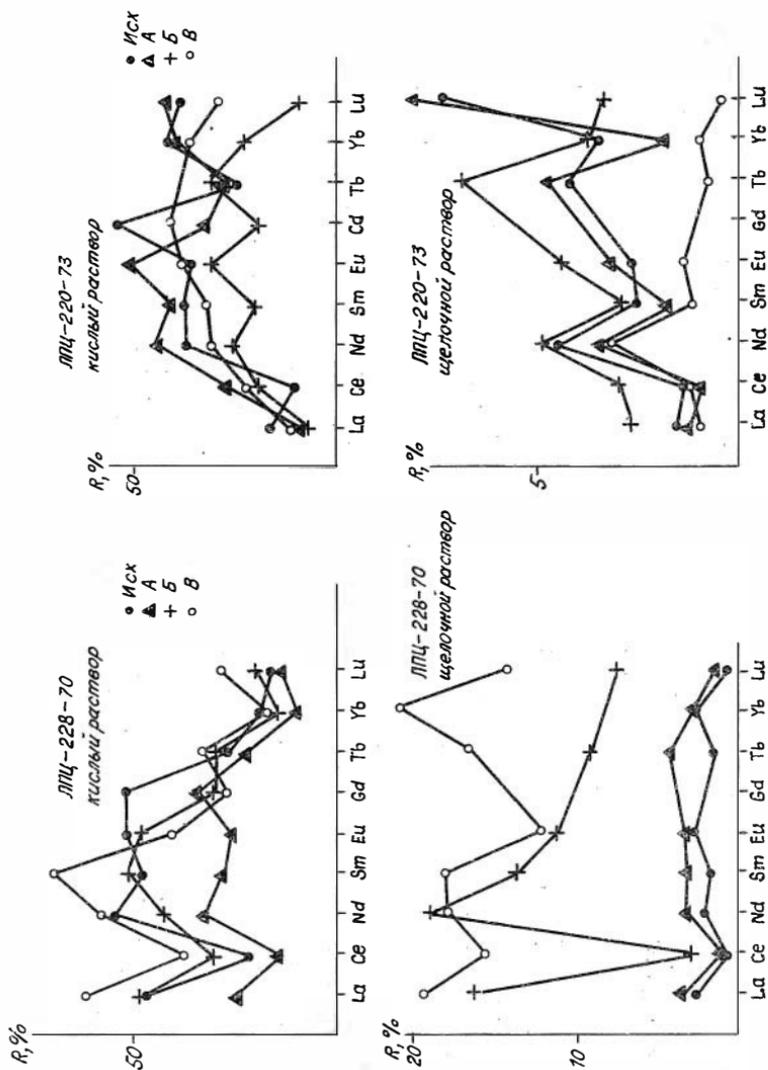


Рис.4. Величина R для лантаноидов в кислом и щелочном растворах

Таблица 2

Результаты выщелачивания тантала и гафния из продуктов  
выветривания

Количество выщелачиваемого вещества - характеристика	Фракция	Элемент	Но м е р п р о б ы								
			31-69	36-69	228-70	92-70	215-73	220-73	10-82	14-82	
			Содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в исходных пробах и фракциях продуктов выветривания, г/г	Исх.	Ta	1,02	1,04	2,44	5,4	7,03	4,6
Hf	6,4	6,1			7,7	11,8	7,3	9,0	210,1	209,5	
Г	Ta	0,47		0,77	2,5	5,4	29,4	7,64	212,6	213,6	
	Hf	4,05		5,2	7,9	9,4	54,2	12,5	93,9	121,6	
А	Ta	0,96		1,34	2,1	7,1	55,4	8,15	195,6	236,2	
	Hf	19,3		16,7	7,5	12,3	33,6	17,3	104,8	112,0	
Б	Ta	1,37		1,1	3,0	9,6	39,4	5,6	116,8	172,8	
	Hf	3,9		3,2	7,9	15,1	13,7	11,2	36,0	40,5	
В	Ta	1,3		1,23	3,0	9,0	22,1	4,4	53,5	131,1	
	Hf	4,12		3,76	8,3	15,6	14,9	7,44	12,1	23,2	
Количество P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , перешедших в кислый раствор, отн. %	Исх.	Ta		4,3	7,1	4,8	3,1	5,6	2,1	1,0	2,24
		Hf		4,7	5,0	10,1	19,2	1,16	5,1	0,35	0,6
	Г	Ta		6,9	7,6	4,5	5,9	4,6	1,44	1,34	2,22
		Hf		4,34	5,8	6,53	23,0	5,0	5,12	0,4	0,56
	А	Ta		7,2	4,1	4,3	5,1	9,1	1,66	2,14	2,65
		Hf		1,9	2,0	1,24	15,7	13,7	2,53	0,8	1,4
	Б	Ta		4,8	8,9	6,1	3,6	19,6	4,3	3,4	1,6
		Hf		8,0	8,1	8,5	17,0	22,0	5,8	1,7	1,4
	В	Ta	4,4	5,2	9,45	3,6	14,8	1,83	5,36	4,42	
		Hf	13,0	10,1	8,4	21,7	26,0	5,74	7,7	5,5	
	Количество P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , перешедших в щелочной раствор, отн. %	Исх.	Ta	0,9	0,96	2,2	3,8	2,7	2,0	0,4	0,14
			Hf	0,17	0,12	1,8	3,8	1,14	1,74	0,06	0,03
		Г	Ta	4,15	4,06	3,6	1,7	1,24	0,3	0,3	0,34
			Hf	1,15	3,34	2,0	1,8	0,36	0,24	0,3	0,06
		А	Ta	0,93	0,9	3,45	1,77	2,9	0,9	0,5	0,64
			Hf	0,23	0,15	1,02	1,9	2,2	0,72	0,06	0,34
		Б	Ta	1,24	1,5	5,94	3,2	4,3	3,5	0,3	1,23
			Hf	0,45	0,9	4,0	4,9	4,2	2,45	0,27	1,4
В		Ta	2,12	2,9	9,0	3,8	30,0	1,5	1,12	3,5	
		Hf	2,04	3,8	6,7	4,5	32,6	1,0	1,4	3,4	

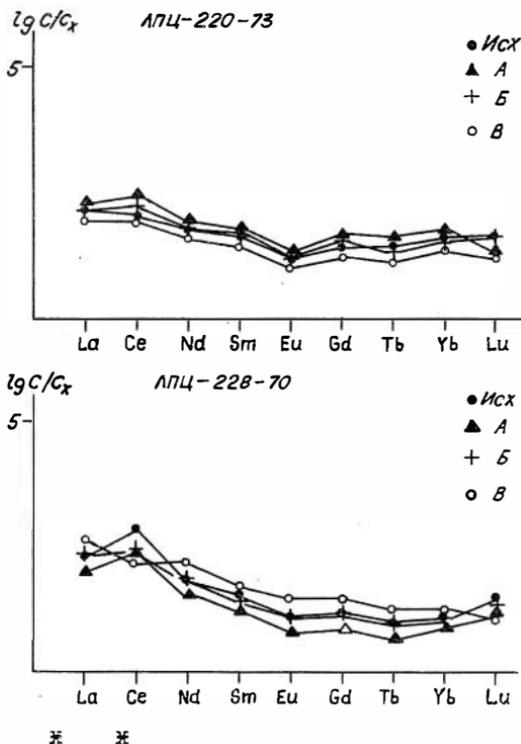
Ta, Hf, Nb, Zr. Как в кислой, так и в щелочной средах максимальные количества редких элементов переходят в раствор из наиболее тонкозернистого выветрелого материала (фракции Б и В), сорбирующего эти элементы при их высвобождении в процессе выветривания исходных пород. Для щелочных условий эксперимента эта тенденция просматривается более четко.

Количества выщелоченных редких элементов не зависят от уровня их концентрации в исходном материале и определяются главным образом особенностями минерального состава соответствующих фракций. Так, резкое увеличение значений  $R$  для Ta и Hf в кислых условиях во фракциях Б и В пробы ЛПЦ-215-73 по сравнению с соответствующими фракциями пробы ЛПЦ-220-73 следует, вероятно, связывать с присутствием в отмеченных фракциях пробы ЛПЦ-215-73 значительных количеств монтмориллонита и смешанослойных минералов, обладающих высокой сорбционной способностью, тогда как такие же фракции пробы ЛПЦ-220-73 сложены в основном каолинитом, сорбирующим редкие элементы в значительно меньшей степени.

Лантаноиды. Сравнивая результаты выщелачивания лантаноидов из исходных проб и фракций ЛПЦ-220-73 и 228-73, отметим существенное различие значений  $R$  для их суммы как в различных средах, так и из различных фракций при одинаковых условиях эксперимента, хотя по содержанию лантаноидов и их относительному распределению пробы примерно одинаковы (рис. 5). Наблюдаются различные тенденции перехода в раствор легких и тяжелых лантаноидов. Если в пробе ЛПЦ-228-70 и ее фракциях значение  $R$  от легких лантаноидов к тяжелым понижается, то в ЛПЦ-220-73 и ее фракциях можно отметить тенденцию к повышению соответствующих значений. В пробе ЛПЦ-228-70 четко проявляются индивидуальные свойства церия по отношению к остальным лантаноидам.

Fe, Co, Sc (табл. 3). Различный характер перехода в раствор названных элементов из исходных проб и их размерных фракций объясняется, видимо, как особенностями минералогического состава исследуемого материала, так и проявлением индивидуальных геохимических свойств элементов. Прослеживается ряд возрастания значений  $R$  для этих элементов из продуктов выветривания:  $Fe < Co < Sc$ .

Рис.5. Распределение лантаноидов в продуктах выветривания, нормированное на их содержание в хондрите



Для изучения форм нахождения микроколичеств ряда редких элементов и лантаноидов и их подвижности реализована радиохимическая методика выщелачивания с нейтронно-активационным и рентгенорадиометрическим аналитическим окончанием, позволяющим наиболее полно использовать принцип относительного выщелачивания, предложенный И.Е.Стариком.

Получены количественные данные по переходу в растворы Ta, Hf, Nb, Zr, U, Th, Fe, Co, Sc, Cs, Rb, Ia, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu из валовых проб и размерных фракций кор выветривания с различным уровнем содержания перечисленных элементов.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о возможности использования данной методики для получения количественных характеристик поведения элементов в зоне гипергенеза.

Авторы благодарят доктора геол.-мин. наук В.М.Газшина за просмотр рукописи и замечания.

Таблица 3

Результаты выщелачивания редких, редкосемельных элементов и железа из продуктов выветривания

Номер пробы	Количественная характеристика рыхляка	Э л е м е н т ы															
		Fe	Co	Sc	U	Th	Rb	Sr	Ca	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Yb	La
ЛП-228-73	Исходные	1,88	0,91	0,35	6,1	67,7	241	7,74	39,9	474,5	26,4	3,54	0,51	3,1	0,42	1,84	0,67
	А	1,83	0,36	0,33	3,94	57,7	280	12,2	25,6	147,8	15,76	2,44	0,36	1,8	0,18	1,89	0,35
	Б	1,76	0,59	0,53	4,52	71,4	205	12,0	47,7	152,3	31,8	3,89	0,59	2,8	0,38	2,13	0,46
	В	1,37	0,27	0,32	2,52	62,0	48	3,1	107,0	81,7	69,0	7,0	1,4	6,5	0,5	2,35	0,32
	Переход	8,24	52,7	43,2	44,4	8,37	13,5	19,0	45,6	20,5	53,4	46,6	51,0	51,0	26,0	18,5	16,0
	А	0,49	1,5	0,34	22,3	4,59	2,61	0,08	23,6	13,74	32,1	27,0	25,0	33,3	22,2	9,5	14,3
	Б	4,49	30,3	30,2	40,3	11,9	5,17	2,1	46,5	29,0	42,1	50,1	47,4	29,3	28,9	14,6	19,6
	В	5,26	25,2	54,4	31,0	10,3	-	3,87	60,6	36,8	56,7	68,3	39,3	26,8	32,0	17,4	28,1
	Переход	1,54	2,85	5,76	2,72	1,61	1,95	1,8	2,63	0,71	2,04	1,72	2,7	-	1,5	2,7	0,67
	А	0,32	0,71	3,61	4,31	1,05	0,71	0,32	3,55	0,71	3,1	3,19	3,33	-	4,27	2,64	1,14
	Б	1,0	3,7	10,7	31,0	4,73	1,48	1,0	17,2	2,83	18,96	13,62	11,3	-	9,21	7,7	7,7
	В	5,2	12,4	23,3	16,7	14,8	11,3	5,2	19,25	15,4	17,8	18,23	12,1	-	16,6	20,85	14,4
ЛП-220-73	Исходные	4,88	6,96	13,8	13,4	38,8	65,5	6,86	34,7	64,2	28,0	6,68	0,9	5,3	0,96	6,41	0,33
	А	5,45	8,19	12,6	9,3	58,9	43,1	5,8	39,7	190,5	32,3	8,68	0,93	10,0	1,37	7,98	0,45
	Б	3,8	5,52	15,0	7,6	35,6	50,4	6,9	35,2	110,0	29,5	7,1	0,9	7,66	0,7	6,22	0,93
	В	5,91	7,48	23,8	6,1	34,9	93,1	12,4	24,1	72,0	21,8	4,5	0,71	3,6	0,86	5,43	0,4
	Переход	15,6	36,5	58,2	51,5	8,5	34,0	26,0	16,7	10,9	37,5	37,7	36,7	54,2	25,0	42,9	39,4
	А	11,4	37,5	51,5	53,8	12,4	-	19,3	9,8	27,3	44,9	41,8	51,6	33,4	27,7	42,2	42,2
	Б	19,2	37,9	63,1	44,3	10,6	38,3	23,3	8,6	20,4	26,8	20,7	32,2	19,6	32,9	23,8	10,8
	В	16,9	28,9	59,2	41,8	9,54	21,3	15,0	11,3	22,8	31,8	32,7	38,0	41,7	17,4	37,4	30,0
	Переход	4,5	7,9	13,5	6,94	3,1	7,11	6,12	1,52	1,37	4,5	2,54	2,66	-	4,27	3,43	9,8
	А	4,4	4,27	13,5	5,7	2,3	7,8	5,9	1,38	1,11	3,5	1,84	3,22	-	4,74	1,87	7,3
	Б	8,15	7,42	20,7	10,5	4,55	13,0	9,5	2,75	3,05	4,91	3,0	4,44	-	6,85	3,7	3,44
	В	1,15	2,13	3,0	2,3	1,2	2,3	-	1,0	1,25	3,4	1,2	1,4	-	0,81	1,1	5,0

## Литература

1. Старик И.Е. Относительный метод выщелачивания изотопов// Успехи химии. 1943. Т.ХП. Вып.4. С. 287.
2. Старик И.Е. Основы радиохимии. М.;Л.: Изд-во. АН СССР, 1959. 642 с.
3. Старик И.Е. Ядерная геохронология. М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 626 с.
4. Шипицын Ю.Г., Пономарчук В.А., Пяллинг А.О. и др. Многокомпонентный инструментальный нейтронно-активационный и рентгенорадиометрический анализ сфена// Спектрометрические методы анализа в геохимии. Новосибирск, 1980. С. 33-45.
5. Шипицын Ю.Г. Рентгенорадиометрический анализ горных пород на рубидий, стронций, иттрий, ниобий, цирконий// Полупроводниковая спектрометрия в геохимии. Новосибирск, 1983. С.42-50.

А.В.Дарьин

### ИНСТРУМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ФОСФОРИТОВ

Исследования микроэлементного состава фосфоритов пытаются решить две основные задачи: научную, включающую изучение содержания и распределения малых элементов в фосфоритах, образовавшихся в различных геологических обстановках и претерпевших позднейшие преобразования различного рода, вплоть до метаморфизма; практическую, состоящую в оценке роли малых элементов в фосфатах с точки зрения использования последних в качестве агрохимического сырья. Кроме того, решение вопросов попутного извлечения редких элементов и комплексной переработки минерального сырья требует знаний о микросоставе фосфатов.

Таким образом, методы анализа фосфоритов должны отвечать двум основным требованиям: иметь большой набор анализируемых элементов и широкий диапазон концентраций от  $10^{-5}$  до  $10^{-1}$  %.

## Выбор методов анализа

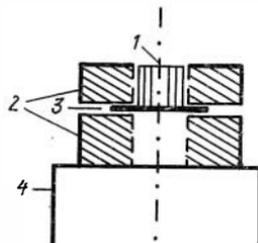
В последние двадцать лет в геохимической практике широкое применение получил метод многоэлементного ИНАА. В табл. I приведен набор элементов, доступных определению этим методом в условиях удаленности от реактора / 4,9 /. Там же даны рассчитанные автором предельно определяемые концентрации. Расчет велся для навесок 100 мг,  $t_{\text{обл}} = 24$  ч, для потока  $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $t_{\text{ост}} = 72$  ч для короткоживущих и 720 ч - для средне- и долгоживущих радионуклидов. Предельно определяемой концентрацией для данного элемента принята такая, при которой его активность на время измерения в навеске 100 мг составляет 1 Бк. Экспериментальные пределы обнаружения для матриц сложного состава, каковыми являются геологические образцы, приведены в трех последних столбцах табл. I / 5,6 /.

При анализе фосфоритов возможности ИНАА существенно ограничены двумя обстоятельствами. Первое - это большие содержания фосфора до 35-40 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ . При активации нейтронами образуется радионуклид  $^{32}\text{P}$  (бета-излучатель,  $E_\beta = 1,71$  МэВ,  $T_{1/2} = 14,3$  дня) / 9 /. Интенсивное тормозное излучение, возникающее в результате взаимодействия электронов с воздухом, материалом образца, детектором и т.д., приводит к увеличению уровня фона в аппаратурном спектре в области энергий ниже 400 кэВ. Это ухудшает пределы обнаружения для радионуклидов  $^{147}\text{Nd}$ ,  $^{153}\text{Sm}$ ,  $^{239}\text{Np}$ ,  $^{181}\text{Hf}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{169}\text{Yb}$  и др. Для уменьшения влияния тормозного излучения использовалась система из коллиматоров и фильтров (рис. I). В табл. 2 приведены результаты по измерению интенсивности линии  $^{141}\text{Ce}$  ( $E_\gamma = 145$  кэВ) на фоне тормозного излучения.

Второе ограничение связано с повышенным содержанием урана. По данным работы / 8 / в некоторых вторичных фосфатных месторождениях концентрации урана составляют 0,1-0,3 %. При делении урана под действием реакторных нейтронов образуется ряд радионуклидов -  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nd}$ ,  $^{153}\text{Sm}$  / 2 /. Кроме того, существенный вклад линии К-альфа плутония ( $E = 103,6$  кэВ) затрудняет определение самария по линии 103,2 кэВ, а линия  $^{239}\text{Np}$  ( $E_\gamma = 209,8$  кэВ) вносит погрешность в определение  $^{177}\text{Lu}$  ( $E_\gamma = 208,3$  кэВ).

Рис.1. Система из коллиматоров и фильтров, используемая для снижения фона от тормозного излучения:

1 - проба; 2 - коллиматор; 3 - фильтр;  
4 - детектор



Все это приводит к ухудшению пределов обнаружения ряда элементов и возникновению трудно контролируемых систематических погрешностей. Кроме того, в силу их ядерно-физических характеристик, осложнено или невозможно определение таких элементов, как  $Cu$ ,  $Rb$ ,  $Y$ ,  $Nb$ ,  $Bg$ ,  $I$  и некоторых других. Поэтому нами использовался дополнительный метод анализа, лишенный указанных ограничений, - рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения (РФАСИ). Его основы, аппаратурное и программное обеспечение уже описаны /1, 3/.

#### Методика анализа

Навески проб 100-150 мг упаковывали в алюминиевую фольгу и облучали в канале реактора (ИЯФ АН КазССР г. Алма-Ата). Интегральная доза составляла  $5-8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Измерения проводили по методике, предложенной в работах / 5,6 /, с использованием германий-литиевого ППД ДГДК-32а (разрешение - 3,8 кэВ на линии 132,5 кэВ) и германиевого детектора рентгеновского диапазона типа ВЕРХ-50 (разрешение 170 эВ на линии 5,9 кэВ). В состав спектрометрического тракта входил усилитель типа 7I47 ("Шлюмберже") и многоканальный анализатор импульсов ПТА-1024 (производство ВНР). Обработку спектров проводили с использованием микроЭВМ "Электроника-60" или "Мера-60", подключаемых к анализатору через КАМАК-блоки. Программы обработки созданы совместно с Ю.А.Еркушовым и В.В.Тороповым.

РФАСИ проводился на станции элементного анализа Сибирского центра синхротронного излучения, созданного в ИЯФ СО АН СССР на базе накопителя ВЭПП-4. Для РФАСИ образцы прессовали в таблетки

Таблица I

Ядерно-физические характеристики и пределы обнаружения некоторых элементов, определяемых методом ИНАА

Изотоп	Распространенность, %	Сечение реакции ( $\sigma_n, \sigma_p, \sigma_{\alpha}$ ), барн.	$T_{1/2}$	$E_{\beta}, \text{кэВ}$	Выход, %	Мешающие элементы	Пределы обнаружения, г/т		
							8	9	10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$^{45}\text{Sc}$	100	17	83,8 д	889,2 1120,5	100		0,001	0,1	0,02
$^{50}\text{Cr}$	4,35	16	27,7 д	320,1	10	Р, Nd	0,2	5	7
$^{58}\text{Fe}$	0,29	1,1	44,6 д	1099,2 1291,6	57 43	Eu Ta	10	200	
$^{59}\text{Co}$	100	18	5,27 г	1173,2 1332,5	100 100		0,03	0,1	0,1
$^{64}\text{Zn}$	48,6	0,8	244 д	511,0 1115,5	3,4 51	Много Sc	0,4		
$^{75}\text{As}$	100	4,4	26,3 ч	559,1 657,0	45 6	Sb, Cs	0,002	0,1	0,3
$^{74}\text{Se}$	0,87	52	119 д	121,7 136,0 264,6 279,5 400,6	17 56 60 25 12	Р, Eu Hf Mn, Yb Yb	0,2		
$^{85}\text{Rb}$	72,2	0,4	18,8 д	1078,7	9		I	10	
$^{84}\text{Sr}$	0,56	0,3	64,8 д	514,0	99	5II кэВ	20	50	6
$^{94}\text{Zr}$	17,4	0,06	64,0 д	724,2 756,7	45 54	Sb, Eu } U Eu } (дел.)	10	100	
$^{123}\text{Sb}$	42,75	4,0	60,2 д	602,7 722,8 1691,0	99 12 50	Cs Eu	0,03		
$^{133}\text{Cs}$	100	27	2,06 г	569,3 604,7 795,8	14 98 88		0,02	0,5	
$^{130}\text{Ba}$	0,11	8	12,0	124,0 216,1 373,1 496,3	26 19 13 45	Eu } $^{32}\text{P}$ Th }		10	10
$^{139}\text{La}$	99,91	9,2	40,3 ч	328,7 487,0 815,7 1596,2	21 48 23 96	Р U Hf (дел.)	0,0005		0,5
$^{140}\text{Ce}$	88,48	0,6	32,5 д	145,4	48	Fe, Yb, Th, U	0,2	0,8	6
$^{141}\text{Pr}$	100	7,6	19,2 ч	1575,5	4	U (дел.)	0,04		20
$^{146}\text{Nd}$	17,2	1,3	11,0 д	91,1 531,0	28 12	Hf, Ba, Yb, U	I	5	26
$^{152}\text{Sm}$	26,72	204	46,0 ч	41,5 69,67 103,2	100 5 28	} $^{32}\text{P}$ U Pu, Mn } Gd	0,0001	0,05	0,04
$^{151}\text{Eu}$	47,82	$5,8 \cdot 10^3$	12,7 г	40,1 121,8 344,3 1408,1	73 28 24 23		0,001	0,01	0,1

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$^{152}\text{Gd}$	0,2	$1,1 \cdot 10^3$	242 д	41,5 69,7 97,4 103,2	100 2 32 22		0,1		0,2
$^{159}\text{Tb}$	100	23	72,1 д	86,7 298,6 879,4 мн.	12 26 32	Pa (Th) Pa (Th) Sc	0,01	0,1	0,02
$^{169}\text{Tm}$	100	98	128,6 д	84,2	3	Ta	0,04	0,1	0,02
$^{168}\text{Yb}$	0,135	$3,5 \cdot 10^3$	32,0 д	63,1 177,1 197,9	45 20 35	Tb	0,02	0,1	0,5
$^{176}\text{Lu}$	2,59	$2 \cdot 10^3$	6,7 д	208,4	11	Np (U)	0,02		0,05
$^{180}\text{Hf}$	35,24	14	42,4 д	133,1 345,9 482,2	40 13 81	Yb, Ba, Se Eu	0,01	0,8	0,6
$^{181}\text{Ta}$	99,99	21	111,2 д	67,8 84,7 100,1 1121,3 1221,4 мн.	51 22 69 36 28		0,001	0,1	0,01

Примечание. Столбец 8 - предельно определяемые концентрации, рассчитанные автором; 9 - то же по данным работы / 5 /; 10 - то же по данным работы / 6 /; д - дни; г - годы; ч - часы.

Таблица 2

Изменение интенсивности линии  $^{141}\text{Ce}$  на фоне тормозного излучения  $^{32}\text{P}$ , при использовании алюминиевого фильтра

Толщина фильтра, мм	Площадь пика, имп	Площадь фона, имп	Отношение пик/фон
-	202	102	1,98
0,04	220	117	1,88
0,08	177	91	1,95
0,12	173	91	1,90
0,16	164	86	1,91
0,20	173	80	2,17
0,24	173	84	2,05
0,28	171	82	2,08
0,32	147	72	2,04

с поверхностной плотностью 20–50 мг/см<sup>2</sup>. Количественное определение проводили методом внешнего стандарта с использованием СО СТД-IA, СТ-IA, СГ-IA и СА-I. В ряде случаев применяли смеси, приготовленные на основе указанных СО.

Анализ проводили в несколько этапов с использованием различных энергий возбуждения, выбор которых определялся, исходя из оптимальных условий для определения наименее распространенного из данной группы элемента. Так, в области энергий 15–25 кэВ проводили определения Cu, Zn, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Rb, U в диапазоне 25–50 кэВ – I, Cs, Ba, La, Ce. Энергию 65–70 кэВ использовали для определения средней части РЗЭ (Pr–Dy). Группу тяжелых РЗЭ определяли на энергии возбуждения 80–82 кэВ.

### Результаты и обсуждение

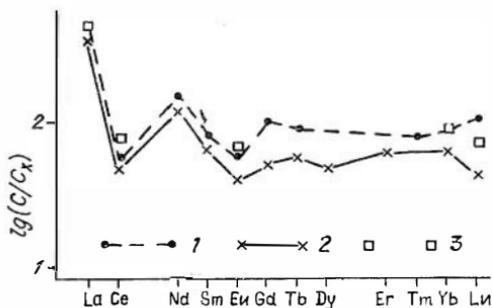
С применением описанной методики проведен анализ фосфоритов ряда отечественных и зарубежных месторождений. Уверенно определяются следующие элементы: Sc, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Eu, Yb, U, Th. Во многих случаях удавалось определить Cr, Co, Mn, Br, As, I, Se, Sm, Nd, Lu, Hf, Ta.

Одновременно, в рамках международного проекта I56 "Фосфориты", предложенного странами ЕЭС, совместно с лабораториями университета им. Луи Пастера (Страсбург, Франция) и Геологической службы США, проводились работы по изучению СО фосфоритов ВСР-32. Полученные результаты переданы для совместной обработки, часть материалов опубликована / 7 /. На рис. 2 представлены кривые распределения РЗЭ, нормированных на хондрит, по результатам анализов трех лабораторий. Предварительное сравнение результатов анализов других элементов показало хорошую сходимость в большинстве случаев, за исключением Nb и Zr.

\* \* \*

Предложенная методика инструментального определения элементного состава фосфоритов позволяет анализировать до 30 микроэлементов в матрицах сложного состава с повышенными содержаниями фосфора и урана. Диапазон концентраций определяемых эле-

Рис.2. Сравнение результатов определения РЗЭ в СО ВСР-32, полученных в различных лабораториях по данным работы /7/.  
 1 - ИГиГ СО АН СССР; 2 - Геологическая служба США; 3 - Университет им.Л.Пастера, Франция



ментов составил несколько порядков от  $n \cdot 10^{-5} \%$  для Вг и Rb до 1% для Sr. Анализ СО фосфоритов ВСР-32 показал хорошую сходимость результатов по большинству элементов.

#### Литература

1. Барышев В.Б., Колмогоров Ю.П., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием синхронного излучения// ЖАХ. 1986. Вып.3. С. 389-401.
2. Горбачев В.М., Замятин Ю.С., Лбов А.А. Взаимодействие излучений с ядрами тяжелых элементов и деление ядер. Справочник. М.: Атомиздат, 1976. 464 с.
3. Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. Использование синхронного излучения: состояние и перспективы// Успехи физ.наук. 1977. Т.122. С. 369.
4. Меднис И.В. Справочные таблицы для нейтронно-активационного анализа. Рига: Зинатне, 1974. 412 с.
5. Пархоменко В.С. Анализ элементного состава стандартных образцов геологических проб на основе высокоразрешающей полупроводниковой гамма-спектрометрии// Спектрометрические методы анализа в геохимии. Новосибирск, 1980. С. 18-32.
6. Пономарчук В.А., Шипицын Ю.Г., Макуха Т.Н. Инструментальный нейтронно-активационный анализ апатита// Полупроводниковая спектрометрия в геологии и геохимии. Новосибирск, 1983. С. 137-147.

7. Altshuler Z. S., Prevot L., Zanin Y.W. Report on phosphorite standart BRG-32// News letter International Geological Correlation Programm, Progect 156 "Phosphorates", 17, Sammer 1986. P. 13-17.

8. Cathart J.B. Uranium in Phosphste rocks// Geol. Surv. Prof. Paper. 988-A,B. Washington, 1978. P. A1-A6.

9. Table of Isotopes. Sevents edition/ Ed. by C.M.Lederer, V.S.Shirley. J.Weley and sons Inc. 1978. P. 1523.

Ю.Г.Шипицын, Е.И.Ломоносова, С.Т.Щестель

#### ОЦЕНКА ОШИБКИ РЕЗУЛЬТАТА ЕДИНИЧНОГО ИЗМЕРЕНИЯ В ИНСТРУМЕНТАЛЬНОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

Знание метрологических характеристик крайне необходимо для правильной и эффективной обработки результатов анализа. В то же время при единичном измерении в ИНАА оценивается только теоретическая ошибка подсчета площади фотопика. Учет вклада ряда других факторов и неопределенность результата требует значительных дополнительных затрат времени в каждом отдельном случае / 1,4/. Однако при хорошо отработанной методике эта неопределенность характеризуется случайной составляющей, значение которой сохраняется приблизительно постоянным. Целью настоящей работы является оценка этой составляющей для методики ИНАА, применяемой в ИГиГ СО АН СССР.

Методика ИНАА / 2,3,5,6 / имеет ряд особенностей, важнейшая из которых - однократное облучение навесок образцов флюэссом нейтронов  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и многократное (2-4 раза) измерение на рентгеновском и германий-литиевом детекторах большого объема. При этом удается, используя современную отечественную и зарубежную аппаратуру, в значительном удалении от ядерного реактора определять до 35 микроэлементов в горных породах различного химического состава.

Аппаратура состоит из анализатора на основе ЭВМ IN-96, ППД советского производства ДГДЖ-63Б с разрешением 3 кэВ по линии

1174 кэВ, рентгеновского детектора ЕРХ-200 с разрешением 500 эВ в области энергий 100 кэВ, спектрометрического усилителя фирмы "Шлюмберже" (тип 7174) и амплитудного преобразователя СТ-190Н. Первичная обработка спектра проводилась средствами математического обеспечения ТН-96. Программа обработки составлена В.С.Пархоменко. В статье приводятся также примеры обработки результатов анализа.

### Экспериментальная часть

Для решения поставленной задачи было облучено в одном из центральных каналов атомного реактора ИЯФ АН КазССР по 50 100-миллиграммовых навесок СО горных пород СГД-1А, СГ-1А и 20 10-миллиграммовых навесок СНС-2. Каждая из облучаемых упаковок имеет форму цилиндра с диаметром основания 2,5 и высотой 1 см. После переупаковки в полиэтиленовые пакеты размером 0,8х0,8 см была проведена серия измерений проб по методике / 2,3,5,6 /. Кроме того, было выполнено 50 измерений одного образца СГД-1А с перестановкой на детекторах и 50 измерений того же образца без перестановки. По результатам измерений вычислялась среднеквадратичная ошибка серии измерений ( $S$ ) и среднее стандартное отклонение подсчета площади фотопика ( $\delta$ ).

Так как случайная ошибка результата анализа определяется выражением / 7 /:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i^2 + \sigma^2}, \quad (1)$$

где  $S_i$  - ошибка, вносимая  $i$ -м фактором,  $\sigma$  - стандартное отклонение определения площади фотопика, то при  $\sigma = 0$

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i^2} = S_M.$$

Эту величину при хорошо отработанной методике и соблюдении равнозначности измерений можно считать постоянной.

Величину  $S_M$ , назовем ее методической ошибкой, можно определить графически, построив зависимость  $S = f(\delta)$  для нескольких линий одного элемента (рис. 1). Величина  $\delta$  для каждой линии будет своя, а вклад методической ошибки постоянным. В точке с  $\delta = 0$  величина  $S$  будет иметь значение методической ошиб-

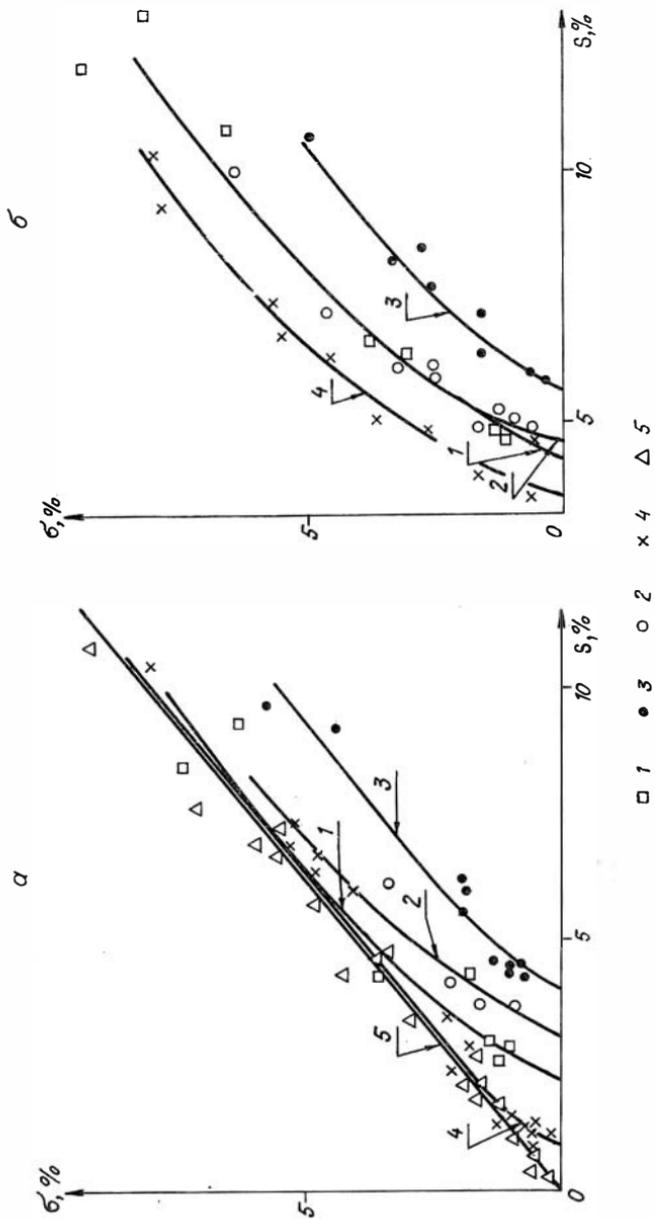


Рис.1. Графики зависимости  $S=f(\sigma)$  для некоторых элементов в СО:  
 а - ДЛЖ-63Б; б - ЕРХ-200; 1 - Еч - СГД-1а (а,б); 2 - Ла - СГД-1а (а) и Sm - СГД-1а (б);  
 3 - Та - СГ-1а (а,б); 4 - с перестановкой пробы (а,б); 5 - без перестановки пробы (а)

ки для данного элемента. Серия из 50 измерений без перестановки образца показала прямолинейную зависимость между выборочной и теоретической дисперсией:  $S=1,32 \sigma$ . Серия из 50 измерений с перестановкой образца позволила оценить геометрическую ошибку. Пробы измерялись на расстоянии 1 мм от поверхности детектора.

### Обсуждение результатов

При равноточных замерах неопределенность ряда факторов - геометрическая эффективность регистрации, ошибка взвешивания, неоднородность потока нейтронов в канале реактора - приблизительно постоянная. В результате экспериментов получены оценки перечисленных факторов, приведенные в табл. I (для доверительной вероятности 0,67). Неопределенность результата единичного измерения интенсивности аналитической линии радионуклида с учетом данных табл. I запишется в следующем виде:

$$S = \sqrt{13,3 + S_H^2 + 1,74 \sigma^2} \quad \text{для ВЕРХ-200,} \quad (2)$$

$$S = \sqrt{2,0 + S_H^2 + 1,74 \sigma^2} \quad \text{для ДГДК-63Б,} \quad (3)$$

где  $S_H$  - неопределенность (неоднородность) состава образцов. Оценку величины  $S_H$  можно получить, исходя из графика  $S=f(\sigma)$  и формул (2) и (3). Значения  $S_H$  для некоторых элементов в стандартных образцах горных пород приведены в табл. 2. Методика позволяет определять La, Nd, Sm, Eu, Yb с  $\sigma < 5 \%$ , эта ошибка для остальных лантаноидов, как правило, составляет 15-20 % при времени регистрации 30 мин. Увеличение достоверности измерений влечет за собой резкое снижение экспрессности анализа. Загрузка спектрометра при этом составляет  $\sim 0,5$  кГц. Из рис. 2 видно, что возможности аппаратуры на последнем цикле измерений используются не полностью. Увеличение в 5-6 раз флюенса нейтронов при облучении и последующее "остывание" на реакторе параллельных проб позволило бы увеличить производительность спектрометра и уменьшить статистическую ошибку до величины, сравнимой с  $S_M$ .

Возможности анализа определяют способы обработки данных. Так, точность используемой методики (см. формулы 2 и 3) недостаточна для выявления индивидуальных свойств лантаноидов, за

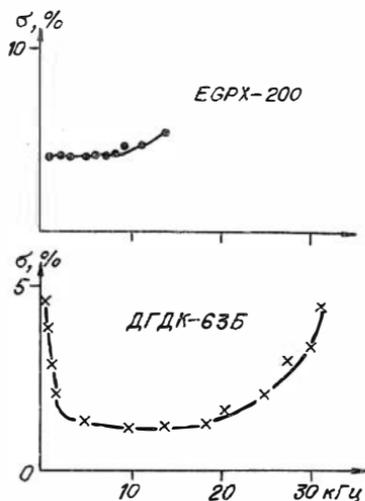


Рис.2. Зависимость  $\sigma$  от загрузки спектрометрического тракта для рентгеновского и Ge-Li детекторов

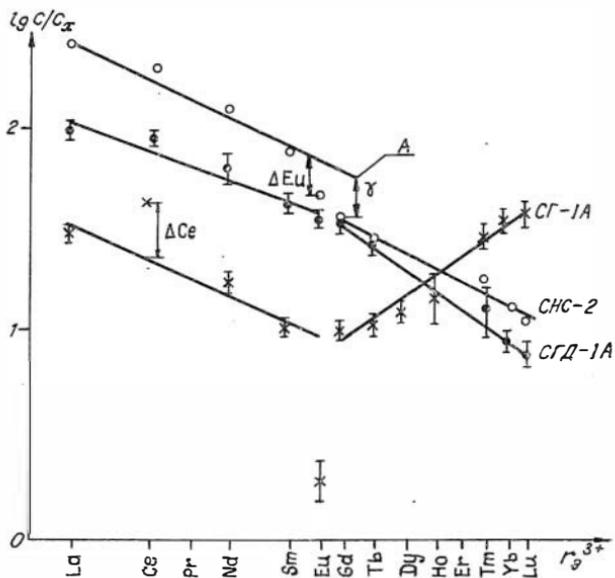


Рис.3. Распределение лантаноидов в CO

Таблица I

Значение неопределенности (%) для различных факторов,  
влияющих на ошибку результата

Фактор	ДГДК-63Б	ВГРХ-200
Взвешивание	0,2	0,2
Геометрическая эффективность регистрации	1,0	3,5
Неоднородность нейтронного потока	1,0	1,0
Суммарная неопределенность (см. формулу I)	1,4	3,6

Таблица 2

Значение  $S_H$  (%) для некоторых элементов

Элемент	Стандартный образец		
	СГ-1А (100 мг)	СГД-1А (100 мг)	СНС-2 (10 мг)
Ta	3,7	5,9	5,0
Nf	2,3	Не опр.	5,0
Bu	Не опр.	2,1	4,3
Ia	Не опр.	2,3	Не опр.

исключением Bu и Ce, меняющих свою валентность с изменением геохимической обстановки. В то же время относительное распределение легких и тяжелых лантаноидов можно аппроксимировать графически или методом наименьших квадратов прямой зависимостью:

$$\lg C/C_x = K \cdot r_{\text{э}}^{3+}, \quad (4)$$

где  $C$  и  $C_x$  - концентрации элемента в пробе и хондрите;  $K$  - коэффициент пропорциональности;  $r_{\text{э}}^{3+}$  - радиус трехвалентного иона. Графическое представление данных, когда по оси ординат отложен радиус трехвалентных ионов лантаноидов, наиболее приемлемо, поскольку в этом случае учитываются кристаллохимические свойства элементов. Bu и Ce в экстраполяции не участвуют. Для количественной характеристики распределения введем следующие параметры:

Таблица 3

Количественные характеристики относительного распределения лантаноидов в СО состава горных пород

Стандартный образец	$\Delta \text{Eu}$	$\Delta \text{Ce}$	$\alpha$	$\beta$	$\bar{\tau}$
СТ-1А Трапп	0	0	-0,19	-0,24	0
СГД-1А Габбро эссекситовое	-0,09	+0,12	-0,58	-0,77	0
СА-1 Алевролит	-0,31	+0,29	-0,61	-0,46	-0,15
СГ-2 Аляскитовый гранит	+0,18	+0,15	-0,87	-0,75	-0,24
СГ-1А Альбитизированный гранит	-0,81	+0,82	-0,65	+0,75	+0,1
СГ-3 Щелочной агпайтовый гранит	-0,89	■	-0,46	-0,067	-0,45
СНС-2 Нефелиновый сиенит	-0,48	+0,12	-0,67	-0,65	-0,41

$$\alpha = \frac{\text{Sm}^*/\text{Sm}_x - \text{La}^*/\text{La}_x}{N_{\max}} ; \quad \beta = \frac{\text{Lu}^*/\text{Lu}_x - \text{Gd}^*/\text{Gd}_x}{N_{\max}}$$

где  $N_{\max}$  здесь и далее - наибольшее из вычитаемых в числителе, а\* означает, что значения концентраций для указанных элементов взяты на прямой (4). Из экстраполированного таким образом распределения очевидно следует один параметр:

$$\bar{\tau} = \frac{\text{Gd}^*/\text{Gd}_x - C_A/\text{Eu}_x}{N_{\max}} ,$$

где  $C_A$  соответствует  $C$  для точки А (рис.3). В зависимости от знаков этих трех параметров можно установить восемь различных типов распределений лантаноидов. Такая типизация будет полезна при обработке результатов на ЭВМ.

Подсчет европиевого экстремума, видимо, нужно вести от точки на экстраполированной прямой, соответствующей цериевой части,

со значением радиуса трехвалентного иона  $\text{Eu}$ , поскольку по своим физико-химическим свойствам европий ближе к ней (см. рис.3):

$$\Delta \text{Eu} = \frac{\text{Eu}/\text{Eu}_x - \text{Eu}^*/\text{Eu}_x}{H_{\text{max}}}$$

Аналогично определяется

$$\Delta \text{Ce} = \frac{\text{Ce}/\text{Ce}_x - \text{Ce}^*/\text{Ce}_x}{H_{\text{max}}}$$

В табл. 3 приводятся значения  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ , а также  $\Delta \text{Eu}$  и  $\Delta \text{Ce}$  для СО состава горных пород, используемых в качестве основных образцов сравнения в применяемой методике ИНАА

Следует отметить уменьшение  $\alpha$  с повышением основности породы, большое значение  $\delta$  для щелочных гранитов по сравнению с другими породами, где этот параметр близок к нулю.

\* \* \*

1. Предложенный способ оценки ошибок в ИНАА позволяет определять не только доверительный интервал результата единичного измерения, но и неопределенность (неоднородность) состава анализируемых образцов по небольшим выборкам, что является отдельной геохимической задачей.

2. Основанный на реальных возможностях применяемой методики, рассмотренный способ представления данных относительного распределения лантаноидов может дать дополнительную количественную информацию о них как индикаторах геохимических процессов.

Авторы выражают признательность Ю.М.Пузанкову за обсуждение изложенного материала.

### Литература

1. Ламбрев В.Г., Ламыкин Е.В., Ушаков В.П. и др. Оценивание метрологических характеристик методики инструментального нейтронно-активационного анализа // ЖАХ. 1986. Т. Ж1, вып.3. С.430-433.
2. Нархоменко В.С. Определение микроэлементов стандартных образцов горных пород // Физические методы анализа в геохимии. Новосибирск, 1978. С. 23-28.
3. Пономарчук В.А. Инструментальный нейтронно-активационный анализ редких элементов для геохимических исследований: Автореф. дисс.... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 1983. 16 с.

4. Шипицын Ю.Г., Ломоносова Е.И. Способ оценки случайной методической ошибки в нейтронно-активационном анализе// У Всесоюзное совещание по нейтронно-активационному анализу и другим радиоаналитическим методам. Ташкент, 1987. С. 50.

5. Шипицын Ю.Г., Пономарчук В.А., Пяллинг А.О. и др. Многокомпонентный инструментальный нейтронно-активационный и рентгенорадиометрический анализ сфена// Спектрометрические методы анализа в геохимии. Новосибирск, 1980. С. 33-45.

6. Шипицын Ю.Г. Рентгенорадиометрический анализ горных пород на рубидий, стронций, иттрий, ниобий, цирконий// Полупроводниковая спектрометрия в геохимии. Новосибирск, 1983. С. 42-50.

7. Худсон Д. Статистика для физиков. М.: Мир, 1970. 296 с.

Б.С.Вахтин, В.С.Иванов, Г.А.Кузнецов, Л.М.Попова, С.И.Морозов

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КРУПНОСТИ ЗЕРЕН И МАССЫ ПРОБЫ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В работе / I / описана установка и методика гамма-спектрометрического анализа сыпучих веществ на калий и НАА на алюминий, кремний и натрий. Методика предусматривает следующие требования к пробе: крупность зерен не должна превышать 1 мм, масса - 400 г. Однако имеет смысл снять насколько можно эти ограничения, так как возможность анализа грубодробленых проб, например крупностью 3-5 мм, приведет к сокращению затрат времени на пробоподготовку и в итоге на проведение анализа. Необходимо также знать, насколько влияет масса пробы на результаты анализа, ибо не всегда можно предоставить на анализ навеску в 400 г.

Для проведения исследований по выяснению влияния крупности зерен пробы на результаты анализа подготовлены фракции 5, 3 и 1 мм: исходную пробу массой 16-20 кг измельчали на щековой дробилке сначала до получения зерен 5 мм; от полученной массы отбирали 1/3, условно называемой далее фракцией 5 мм, а оставшуюся часть пробы измельчали до 3 мм и делили пополам; одну часть оставляли как фракцию 3 мм, а вторую дробили до 1 мм.

Поскольку это деление на фракции было условным, нами допол-

нительно проводилось гранулометрическое разделение: каждую фракцию последовательно просеивали через сита с диаметрами отверстий 5, 3 и 1 мм; каждый отсев взвешивали и вычисляли средние относительные содержания зерен различной крупности в общей массе пробы.

Анализ полученных данных по 19 пробам сынноритов (табл. I) показывает, что исходные фракции проб 1 мм почти на 80 % состоят из зерен диаметром менее 1 мм и в остальном – от 1 до 3 мм. Фракция 3 мм наполовину состоит из зерен диаметром менее 1 мм и более чем на 40 % – 3 мм. Некоторое количество зерен не прошло через сито 3 мм. И наконец, фракция 5 мм почти на 80 % состоит из зерен диаметром менее 3 мм, на 15–16 % – от 3 до 5 мм и на 4–5 % – более 5 мм.

Таблица I

Относительные содержания (отн.%) зерен различной крупности в исходных фракциях проб

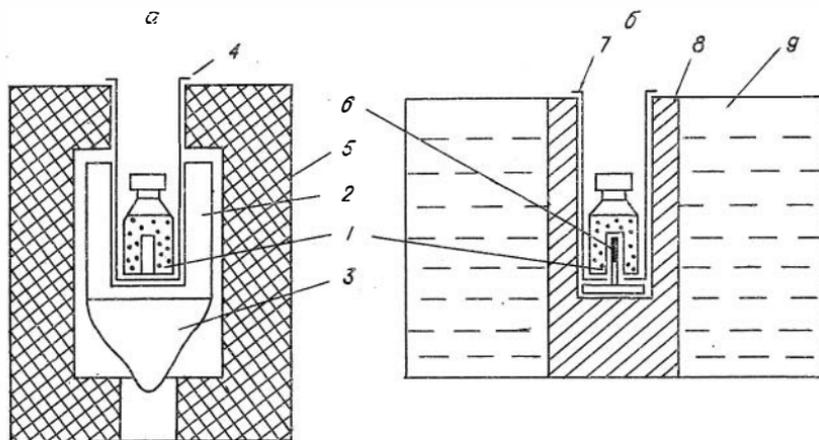
в отсевах	Крупность зерен (d), мм		
	в исходных фракциях (после дробления)		
	1	3	5
d < 1	76,9	50,7	39,3
1 < d < 3	22,9	42,0	39,8
3 < d < 5	0,2	6,3	16,6
d > 5	-	-	4,3

Таким образом, результаты гранулометрического разделения показали, что щекое дробление с заданными размерами частиц 1, 3 и 5 мм не обеспечивает преимущественного преобладания зерен требуемого размера и является условным.

Установка и методика, как уже отмечалось, применяются для анализа сынноритов. Методика представлялась в ВИС для аттестации и Научный Совет по аналитическим методам (НСАМ), рассмотрев материалы, утвердил ее в качестве отраслевой методики для анализа сынноритов на калий (классы содержаний 5,0–9,9 и 10,0–19,9 %  $K_2O$ ), алюминий (классы 10,0–19,9 и 20,0–29,9 %  $Al_2O_3$ ), кремний (40,0–49,9 и 50,0–59,9 %  $SiO_2$ ), натрий (0,2–0,49, 0,5–0,99 и 1,0–1,9 %  $Na_2O$ ) по 3-й категории классификации анализов при

допустимой крупности зерен I мм. Поэтому анализы фракций I мм условно приняты нами за достоверные.

Гамма-спектрометрический анализ на калий основан на регистрации естественной радиоактивности пробы с помощью сцинтилляционной установки (монокристалл иодистого натрия, активированного таллием, диаметром 160 и высотой 200 мм, с колодцем диаметром 70 и глубиной 130 мм, в комплекте с фотоэлектронным умножителем ФЭУ-49), и регистрирующий прибор - амплитудный анализатор импульсов АИ-256-6 (рисунок, а) /1/.



Геометрия измерения (а) и облучения (б) быстрыми нейтронами установки ядерно-физического анализа:

1 - кассета с пробой; 2 - монокристалл; 3 - фотоэлектронный умножитель; 4 - центрирующий стакан; 5 - свинец; 6 - нейтронный источник; 7 - кадмиевый экран; 8 - оргстекло; 9 - вода. (В позиции облучения тепловыми нейтронами экран (7) отсутствует).

Для оценки влияния крупности зерен на результаты гамма-спектрометрического определения калия было взято 15 проб сыпучих веществ (все пробы - класса содержаний 10,0-19,9 %  $K_2O$ ). По каждой пробе (по трем ее фракциям) проводили не менее двух определений калия; результаты анализа фракции I мм принимали за

достоверные и с ними сравнивали результаты по фракциям 3 и 5 мм. Обработку результатов проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 41-08-205-81 / 2 /, т.е. подход к оценке результатов был таким же, как при аттестации методики: сопоставление результатов предлагаемой методики с аттестованными (в нашем случае, с анализами фракции I мм); оценивалась также воспроизводимость результатов предлагаемой методики. По партии проб определяли среднее отклонение  $\bar{d}_1 = \sum d_1 / K$ , где "K" - количество проб, причем для  $d_1$  при суммировании учитывается знак отклонения ("+" или "-"), затем для каждой пробы вычисляли  $(d_1 - \bar{d}_1)$ , среднюю квадратическую погрешность разности между анализами

$$\tilde{\sigma}_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d}_i)^2}{K - 1}} \quad (1)$$

и относительное среднее квадратическое отклонение, равное

$$\tilde{\sigma}_{d,r} = \frac{\tilde{\sigma}_d \cdot 100}{\bar{C}_{K_2O}} \quad (2)$$

Здесь  $\bar{C}_{K_2O}$  - среднее содержание  $K_2O$  в пробах.

Далее определяли относительную составляющую систематической погрешности  $d_x$  и ее значимость по  $t$  - критерию и по критерию "ничтожной погрешности". Одним из решающих метрологических параметров является запас точности  $z$  - отношение допустимой средней квадратической погрешности для данного класса содержаний к суммарному относительному среднему квадратическому отклонению. Запас точности должен быть не менее единицы.

Воспроизводимость результатов оценивали по тем же пробам путем сопоставления двух определений. Среднее квадратическое отклонение случайной погрешности определяли по формуле

$$\tilde{\sigma}_{вг} = \frac{\sum d_i^2}{2 \cdot K}, \quad (3)$$

где K - количество проб, и относительное - для середины интервала определяемых содержаний.

Сопоставление результатов гамма-спектрометрического анализа фракций 3 и 5 мм с результатами анализа фракции I мм приведено в табл. 2, анализируя которую, видим, что метрологические параметры методики укладываются в требования ГОСТа и, следовательно, крупность зерен пробы до 5 мм не оказывает влияния на результаты гамма-спектрометрического анализа.

Таблица 2

Некоторые метрологические параметры методики ядерно-физического анализа грубодробленых проб сыньнитов

Параметры	Гамма-спектрометрический анализ		Нейтронно-активационный анализ			
	на калий		на алюминий		на кремний	
	Фракция, мм					
	3	5	3	5	3	5
$\bar{a}_i$	0,11	0,056	0,06	0,10	0,10	0,22
$\tilde{\sigma}_a$	0,2679	0,2622	0,2377	0,2159	0,3583	0,3228
$\tilde{\sigma}_{a,r}$	1,52	1,49	1,30	1,18	0,69	0,62
$a_r/\sigma_{D,r}$	0,18	0,24	0,10	0,17	0,20	0,47
$\tilde{\sigma}_{\Sigma,r}$	1,07	1,05	0,92	0,83	0,48	0,43
$z$	3,27	3,33	3,4	3,3	1,8	1,8
$\tilde{\sigma}_{BT,r}$	0,87	1,03	1,02	1,03	0,4	0,47

Примечание.  $\bar{a}_i$  - среднее значение отклонений между анализами;  $\tilde{\sigma}_a$  - средняя квадратическая погрешность разности между анализами;  $\tilde{\sigma}_{a,r}$  - относительное среднее квадратическое отклонение;  $a_r/\sigma_{D,r}$  - значимость систематической составляющей погрешности по критерию "ничтожной погрешности" (здесь -  $a_r$  - относительная составляющая систематической погрешности,  $\sigma_{D,r}$  - допустимое среднее квадратическое отклонение для данного класса содержаний) - она не должна превышать 0,33;  $\tilde{\sigma}_{\Sigma,r}$  - суммарное относительное среднее квадратическое отклонение методики;  $z = \sigma_{D,r}/\tilde{\sigma}_{\Sigma,r}$  - запас точности, он должен быть не менее 1,0;  $\tilde{\sigma}_{BT,r}$  - относительное среднее квадратическое отклонение погрешности, характеризующее воспроизводимость методики.

Оценку влияния крупности зерен на результаты нейтронно-активационного определения алюминия и кремния проводили по 15 пробам, охватывающим диапазоны содержаний от 15 до 21 %  $Al_2O_3$  и от 49 до 56 %  $SiO_2$ , т.е. фактически они представляли 10,0-19,9 %  $Al_2O_3$  и 50,0-59,9 %  $SiO_2$  - основные классы содержаний этих элементов для сыньнитов.

Установка НАА и методика одновременного раздельного определения алюминия и кремния описаны в работе / 1 /. Методика предусматривает двойное облучение пробы: быстрыми нейтронами (в кадмиевом экране) и тепловыми (без экрана) в активаторе (оргстекло, вода), содержащем калифорниевый источник нейтронов с выходом порядка  $1 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  с перерывом между облучениями не менее 30–40 мин, и совместную обработку полученных данных. Для повышения эффективности использования потока быстрых нейтронов, что весьма важно при НАА на кремний, применяется "центральная" геометрия – источник нейтронов в позиции облучения помещается внутри кассеты с пробой (в донной части кассеты имеется канал для размещения источника – см. рисунок, б).

Измерение наведенной активности пробы производится с помощью того же сцинтиллятора. Временные режимы:  $t_{\text{обл}} = 6 \text{ мин}$ ,  $t_{\text{пер}} = 20 \text{ с}$ ,  $t_{\text{изм}} = 5,4 \text{ мин}$  (по таймеру прибора). За достоверные также принимались результаты НАА фракций 1 мм.

Метрологические характеристики методики НАА фракций 3 и 5 мм приведены в табл. 2. Видно, что параметры методики НАА на алюминий соответствуют ОСТу, т.е. крупность зерен до 5 мм не оказывает влияния на результаты определения алюминия.

Сопоставление результатов НАА фракций 1 и 3 мм на кремний показало, что наблюдается некоторое завышение результатов анализов фракции 3 мм (количество отклонений  $d_1$  со знаком "+" – 9 из 15), хотя в итоге все параметры оказались в пределах допустимых. Для фракции 5 мм отклонений со знаком "+" стало 10 и значимость систематической составляющей по критерию "ничтожной погрешности" возросла до 0,42 при допустимой величине 0,33. Следовательно, при проведении НАА на кремний фракции 5 мм имеется систематическая ошибка порядка 0,5 отн. %.

Можно предположить, что крупность зерен до 3–5 мм не должна оказывать влияния на результаты анализа, так как в ходе проведения опыта массы всех проб были равными 400 г (при засыпании пробы в кассету ее время от времени встряхивали, чтобы мелкие частицы распределились между крупными), т.е. объемные веса проб с крупностью зерен 1, 3 и 5 мм были одинаковы. Некоторое завышение результатов анализов на кремний, видимо, связано с тем, что условия рассеяния быстрых нейтронов в пробе с различной крупностью зерен не одинаковы.

Влияние крупности зерен на результаты НАА на натрий нами не оценивалось. Мы полагаем, что результаты, полученные для алюминия, можно распространить и на натрий, так как методика НАА на эти элементы основана на использовании ядерной реакции ( $\tau, \gamma$ ), идущей на тепловых нейтронах, т.е. условия взаимодействия нейтронов с пробой одинаковы.

Влияние массы на результаты ядерно-физического анализа оценивали для тех же элементов - калия, алюминия, кремния. При оценке влияния массы на результаты гамма-спектрометрического определения калия была проведена серия измерений с пробой сыпучих веществ, имеющей начальную массу 400 г. В ходе опыта массу уменьшали с шагом 10-20 г. В каждой навеске проводилось не менее двух определений содержания калия по ранее полученной формуле, учитывающей массу пробы (счет выражается в имп/г). Зависимость результатов анализа от величины навески можно проследить по данным табл. 3, из которой видно, что расхождение между анализами проб массой 400 и 350-360 г составляет 2,5-3,5 отн.%, т.е. не выходит за пределы допустимого для данного класса содержаний. При дальнейшем уменьшении навески содержание калия завышается. Причина, по нашему мнению, такова: при уменьшении навески, а значит и размера пробы по высоте, регистрация гамма-квантов происходит в объеме сцинтиллятора, расположенного ближе к фотокатоду ФЭУ, т.е. с большей эффективностью.

Аналогичным образом проводили оценку влияния массы пробы на результаты НАА на алюминий и кремний. Ту же самую пробу последовательно (не менее чем по 2-3 раза) облучали быстрыми и тепловыми нейтронами, измеряли наведенную активность в области фотопика алюминия-28 ( $E = 1,78$  МэВ) и рассчитывали содержания алюминия и кремния. Перерыв между отдельными облучениями составлял не менее 30-40 мин. Для каждой навески пробы (шаг уменьшения массы - 20 г) определяли фон в области аналитического фотопика.

Из табл. 3 видно, что уменьшение навески пробы до 300 г не сказывается на результатах анализа алюминия, хотя и на основании нашего предыдущего предположения эффективность регистрации гамма-излучения, а значит, и содержание алюминия, должно бы увеличиваться. Это несоответствие предыдущим рассуждениям можно объяснить следующим образом. Содержания алюминия и кремния рассчитываются по формулам:

Таблица 3

Влияние массы пробы на результаты ядерно-физического анализа

Масса пробы, г	Гамма-спектрометрический анализ		Нейтронно-активационный анализ			
	K <sub>2</sub> O, %	δ <sub>1</sub> отн. %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	δ <sub>2</sub> отн. %	SiO <sub>2</sub> , %	δ <sub>3</sub> отн. %
400	18,09	-	18,25	-	55,35	-
390	18,24	0,83	18,18	0,38	55,67	0,58
380	18,23	0,77	18,54	1,58	56,18	1,5
370	18,62	2,93	-	-	-	-
360	18,57	2,54	18,60	1,92	57,42	3,74
350	18,68	3,26	-	-	-	-
340	18,90	4,47	18,53	1,57	61,75	11,56
330	18,95	4,75	-	-	-	-
320	19,42	7,35	18,31	0,32	64,28	16,13
310	19,26	6,47	-	-	-	-
300	19,29	6,63	18,50	1,37	64,28	16,13

Примечание. δ - отклонение от содержания, полученного для пробы массой 400 г.

$$C_{Al_2O_3} = K_1 \cdot N_T - K_2 \cdot N_G \quad (4)$$

$$C_{SiO_2} = K_3 \cdot N_G - K_4 \cdot N_T \quad (5)$$

Здесь  $N_T$  и  $N_G$  - счет активации пробы после облучения ее соответственно тепловыми и быстрыми нейтронами;  $K$  - коэффициенты, учитывающие связь между интенсивностью и содержанием определяемого элемента.

При уменьшении навески пробы увеличение  $N_T$  за счет повышения эффективности регистрации излучения объемом сцинтиллятора, близлежащего к фотокатоду ФЭУ, компенсируется увеличением активации кремния быстрыми нейтронами ( $N_G$ ) и расчетное содержание алюминия по формуле (4) в некотором интервале остается примерно неизменным. Завышение результатов анализа кремния, рассчитанных по формуле (5), при уменьшении массы пробы происходит потому, что при использовании "центральной" геометрии вклад активации  $N_G$  более значителен, чем вклад  $N_T$  от алюминия.

Таким образом, можно сделать общий вывод, что методика, разработанная для ядерно-физического анализа проб с крупностью зерен до 1 мм, может применяться для определения калия, алюминия, кремния и натрия в грубодробленых пробах (крупность до 5 мм) массой не менее 350-360 г с точностью анализа рядовых проб. Для повышения точности определения кремния в формулу для расчетов его содержаний нужно ввести коэффициент 0,995.

Авторы выражают свою признательность И.П. Морозовой за участие в проведении измерений и обработке результатов.

### Литература

1. Вахтин Б.С., Иванов В.С., Кузнецов Г.А. и др. Гамма-спектрометрический и нейтронно-активационный анализ сыпучих пород на основные компоненты // Геология и геофизика, 1985. № 10. С. 117-121.

2. Отраслевой стандарт. Управление качеством аналитической работы. Порядок и содержание работы по аттестации методик количественного анализа минерального сырья. М.: ВИМС, 1982. 79 с.

Б.Н. Бочкарев

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАДИОНУКЛИДА $Cs-134m$ В КАЧЕСТВЕ РАДИОАКТИВНОЙ МЕТКИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ЦЕЗИЙ

При изучении сорбционных свойств материалов на цезий эффективным методом являются радиометрические измерения на основе радиоактивной метки. Радиоактивными метками на цезий могут служить  $Cs-137$  (продукт деления урана),  $Cs-134$  и  $Cs-134m$ . Два последних изотопа могут быть получены при облучении тепловыми нейтронами природного цезия. Характеристики изотопов см. в таблице / I /.

Изотопы  $Cs-137$  и  $Cs-134$  поставляются В/О "Изотоп" в флаконках, с активностями, которые требуют для работы с ними специ-

Ядерные характеристики радиоизотопов цезия /1/

Исходный изотоп, (распространенность, %)	Радио-нуклид	$T_{1/2}$	Дифференциальное сечение активации, барн	Энергия гамма-излучения, кэВ (%)	Минимально значимая активность, мкКи /2/
$^{133}\text{Cs}$ (100)	$^{134\text{m}}\text{Cs}$ $^{134}\text{Cs}$	2,9 час 2,05 год	$(2,44 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$ $30 \pm 1$	137(0,16), 127(27,2) 801(10), 796(80), 605(95), 569(14), 563(10)	100 10
Изотопы U и Pu	$^{137}\text{Cs}$	30 лет	(продукт деления)	661(92)	10

ализированных помещений. Выбором режима облучения (интенсивности и продолжительности) можно на основе природного цезия получить такое количество радиоактивных меток, работа с которыми не потребует специализированного помещения.

Для организации работы с радиоактивной меткой, активность которой меньше минимально значимой активности (МЗА), более безопасным с радиационной точки зрения является вариант на основе **Cs-134m**. Для него МЗА принимается равным 100 мкКи или  $3,7 \cdot 10^6$  Бк / 2 /.

Нами предложен и реализован вариант получения радиоактивной метки **Cs-134m** на калифорниевом нейтронном источнике и регистрации ее с помощью сцинтилляционного детектора.

Устройство облучения состоит из пяти нейтронных источников калифорний-252 (ИНК-5) с выходом по  $1 \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup> каждый, которые закреплены в центре канала защитного блока из оргстекла, помещенного в бак с водой размерами 60x60x60 см. Бак размещен в бетонированном колодце и закрыт сверху слоем полиэтиленовых блоков "нейтростоп" (толщина около 60 см).

Кассета для облучения изготовлена из стандартного поли-

этиленового флакона емкостью 0,5 л, к дну которого изнутри коаксиально приварен полый цилиндр из полиэтилена (гнездо для облучателя). Таким образом, в позиции облучения нейтронные источники размещаются внутри кассеты с пробой, что позволяет максимально использовать нейтронный поток, включая нейтроны, прошедшие через пробу и отразившиеся от окружающей защиты.

Регистрирующее устройство состоит из кристалла **NaI (Tl)** размером 150x5 мм с фотомножителем ФЭУ-49, помещенных в свинцовую защиту толщиной 3 мм, массой ~10 кг, и анализатора импульсов **NTA-1024**.

Природный цезий массой 5,5 г в виде раствора азотнокислого цезия при 30-часовой экспозиции облучения на указанной установке дает удельную активность 1,5 мкКи и практически представлен одним **Cs-134m** (вклад **Cs-134** менее  $1 \cdot 10^{-4}$  мкКи).

Для сравнения меток на основе **Cs-134m** и **Cs-134** было произведено облучение в канале ядерного реактора ВВР-К с плотностью потока нейтронов  $10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  препарата с 5,5 г природного цезия. После облучения в течение 100 с активность радиоизотопа **Cs-134** составила 1,6 мкКи.

Оба рассмотренных варианта дают близкие по величине результаты, однако работа с той или иной меткой требует изучения как различных вариантов измерительной системы, так и вопросов радиационной безопасности.

Использование короткоживущего **Cs-134m** с регистрацией относительно низкоэнергетичного гамма-излучения позволяет создать компактную и удобную в обращении анализирующую установку, в этом случае не требуется тяжелой и громоздкой защиты. Кроме того, работа с короткоживущими радионуклидами радиационно менее опасна, потому что восстановление исходного фона пробы происходит через 2-3 дня. Практически нет радиоактивных отходов, ибо накопление долгоживущего **Cs-134** на 3-4 порядка ниже МЗА.

Использование калифорния-252 в качестве облучателя упрощает и удешевляет облучение и доставку проб на измерение; сборка его из отдельных источников радиационно менее опасна, а получающийся при сборке линейный источник дает некоторые преимущества в равномерности облучения пробы большого объема.

Чувствительность и точность метода можно повысить за счет более полного использования эффективной площади детектора, приоб-

двигаясь к  $4\pi$ -геометрии, и применения нейтронных источников с большими выходами.

Для получения **Cs-134m** требуемой удельной активности можно обходиться без ядерного реактора.

Работа с меткой на основе **Cs-134** менее благоприятна в отношении радиационной безопасности, так как создается необходимость в сборе и удалении радиоактивных загрязнений из-за большого времени жизни этого изотопа (см. таблицу).

Таким образом, приведенные экспериментальные данные показывают, что работа с меткой на основе **Cs-134m** дает возможность создать безопасную в радиационном отношении схему исследований на сорбционные свойства материалов по цезию.

Автор благодарит В.А.Боброва за прямое содействие в организации и проведении работы, Е.И.Ханженкова и А.И.Горбунова за сборку установки и выполнение измерений, А.С.Степина и Б.Г. Титова за предоставление необходимых материалов и оборудования.

#### Литература

1. Меднис И.В. Справочные таблицы для нейтронного активационного анализа. Рига: Зинатне, 1974. 409 с.

2. Нормы радиационной безопасности (НРБ-76) и Основные санитарные правила (ОСП 72/80). М.: Энергоиздат, 1981. 95 с.

Ю.В.Каменский, В.В.Болых, О.А.Руденко

#### МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ГОРНЫХ РАБОТАХ

Полное и комплексное использование природных ресурсов и снижение потерь минерального сырья на современном этапе научно-технического прогресса требует развития целого комплекса аналитических методов и аппаратуры. Среди них РРА для определения ряда химических элементов занимает важное место / II /. В нас-

тоящей статье обобщается опыт развития методов и средств многоэлементного РРА с 1980 г.; условия, возможности и особенности их применения для оперативного анализа, в частности сырья на олово и примесные (сопутствующие) элементы при геологических и горных работах. В этот период РРА совершенствовался в направлении расширения диапазона содержаний, числа одновременно определяемых элементов, снижения предела обнаружения, повышения точности анализа и развития новых способов обработки спектрометрической информации.

На первый план выдвинулась задача разработки измерительной многоканальной аппаратуры РРА на основе вычислительной техники, широкого применения микропроцессорных устройств и принципиально новых типов детекторов последних поколений. Изучение существующих принципов их построения выявило системный подход к проектированию приборов, тенденцию постепенного отхода от стратегии мелко модульной структуры, существовавшей в 70-е годы. Системный принцип конструирования рентгенорадиометрической аппаратуры имеет следующие характерные признаки: интеграцию составных узлов аппаратуры в крупные блоки модульной структуры широкого назначения, микропроцессорные способы обработки спектрометрической информации и программное управление прибором. Состав системы, ее характеристики и возможные варианты практического использования были предложены ранее В.П. Варварицей и др. / 6 /. Их система включала четыре модуля: аналоговый, микроЭВМ, расширительный и корпус. Однако модули, образующие измерительную систему РРА, содержали традиционные узлы и не претерпели существенных изменений. В таблице приведены технические характеристики аппаратуры для РРА, созданной в СССР научными организациями ВНИИРТ, ВИС, ДГУ, ЦНИИОлово, НПО "Рудгеофизика" и др. Деление их на три группы по функциональному назначению сохранилось:

- для оценки массовой доли химических элементов в горных породах и рудах в естественном залегании, керне, штуфах, шламе, а также в различного рода порошковых пробах;
- каротажная;
- для исследований методического, научного характера и выполнения особосложных аналитических работ в полевых и стационарных условиях лабораторий.

Интенсивное развитие в этот период вычислительной и микро-

процессорной техники, ее микроминиатюризация, многофункциональность, компактность, малая масса и габариты внесли новые коррективы в состав системы РРА. Были разработаны анализаторы с использованием микропроцессоров / II, I2 / либо наиболее доступных микроЭВМ: "Искра-1256", "Электроника ДЗ-28", НМС-III100.I и др. / 2-5, 7, 8, I5 /. Приборы содержат блок связи с ЭВМ, спектрметрический тракт и стационарное оборудование (усилитель, преобразователь амплитуда-код, многоканальное устройство накопления и обработки сигналов), а также механизмы подачи проб различной степени автоматизации. Для возбуждения характеристического излучения в них используются один или несколько радионуклидных источников одного или разного типов, размещенных в одном или разных датчиках. Смена проб и датчиков осуществляется по командам с ЭВМ.

Одновременное определение содержаний широкого круга элементов методом РРА (в диапазоне энергий до 100 кэВ) осложняется тем, что слой пробы для одних элементов является насыщенным, для других - промежуточным, а для третьих - "тонким". Все это приводит к необходимости комплексирования традиционно устоявшихся теоретических зависимостей между содержанием определяемых элементов и интенсивностями их аналитических линий и рассеянного излучения.

Стало очевидным, что традиционные методы градуирования с помощью рудных проб или искусственных эталонов с ростом числа определяемых элементов становятся неприемлемыми. Так, если для построения градуировочного графика на один элемент достаточно взять 5 эталонов, то для учета присутствия второго элемента их число возрастает до 25, а необходимость определения третьего элемента требует применения 125 эталонов. Обработку результатов градуировки наиболее рационально проводить с использованием уравнений связи, устанавливающих зависимость между интенсивностью (или спектральным отношением) рентгеновского излучения элементов и их концентрациями, входящими в состав многоэлементных эталонов. Коэффициенты таких уравнений находят по результатам оптимально спланированного многофакторного эксперимента /10/; расчеты легко поддаются программированию. По-видимому, предстоит еще разработать новую технологию подготовки эталонных образцов для многоэлементных определений.

Основные характеристики отечественной рентгенорадиометрической аппаратуры

Тип прибора, литерат. источник	Разработчик	Назначение	Тип детектора	Число каналов	Число определяемых элементов	Линейный диапазон элементов (атомный номер)	Предел обнаружения, %	Наличие компьютера, реш. уст.-ва	Вывод инфор-мации	Порядковый номер, кт. Маска спектра, мощность, Вт
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
РРК-102, /II/	НПО "Руд-геофизик" ка"	Съемка, опробование, анализ	БВД-П	128	2-4	20(Са)-83(Вг)	$n \cdot 10^{-1}$	Счетно-решающ. схема	Табло ЦПУ	10 12 1,5
Опытный образец, /9/	ЛГУ ЦКГЭ	Анализ	ППД (S1/Li)	256	до 10	Ag, Pb, Zn, Cu, Fe, Cd	$n \cdot 10^{-3}$	Микро-ЭВМ ДЗ-28	ЦПУ	600 30 80
АМА-8, /I2/	НПО "Руд-геофизик" ка"	Полевой	БВД-П	АЦП	до 15	20(Са)-83(Вг)	$n \cdot 10^{-2}$	Микро-процессор	Табло	35-40 до 10
РАМ-1, /5/	ВНИИРТ	Полевой, техно-логичес.	Набор: ППД, БВД-П	АЦП	до 10	20(Са)-83(Вг)	$n \cdot 10^{-2}$	Одно-платная микро-ЭВМ (32К)	Табло	- - -
РАГ-М-101 (Геолог), /II/	НПО "Руд-геофизик" ка"	Каротаж, анализ	ПС-РРК-С ПС-РРК-П	128	2	26(Fe)-82(Рб)	$n \cdot 10^{-2}$	Счетно-решающ. схема	Табло ЦПУ Фото-регистр	14 34 7
РСК-101 (ГКС-2), /II/	НПО "Руд-геофизик" ка"	Каротаж, анализ	РРК-С РРК-П ПРК-1-36	128	3	26(Fe)-82(Рб)	$n \cdot 10^{-1}$	Процессор	Табло ЦПУ Ф/рег. Перфоратор	500, 500, 4 170, 170, - 7, 9, 7
РАЛ-М-102 (Экран), /II/	НПО "Руд-геофизик" ка"	Лабораторный	БВД-С БВД-П ППД	256	3 и более	19(К)-83(Вг)	$n \cdot 10^{-2}$	Блок обработки информации	Табло ЦПУ	20 20 3

I	2	3.	4	5	6	7	8	9	10	11
РАЛ-М1, /2/	ВНИИРТ	Анализ РЭЭ	БДЕГ-1м	БВК-5м	10	39(У) вч 57 (1а) до 66 (доу)	п.10 <sup>-4</sup>	Микро-ЭВМ ДЭ-28	ЦПУ Дисплей	600 30 80
Опытный образец, /8/	НИИАР	Лабораторный	ПДЛ (Si/Li)	1024	6 и более	26(Fe)-92(U)	п.10 <sup>-4</sup>	Микро-ЭВМ ДЭ-28	ЦПУ Дисплей	600 30 80
АСРП-1, /15/	ВММС	Лабораторный	ПДЛ (Si/Li)	1024	20	19(K)-92(U)	п.10 <sup>-3</sup>	Микро-ЭВМ Искра-1256	Дисплей	2500 до 350
АМ-А-02Ф, /1/	В/О "Изотоп"	Лабораторный	ПДЛ (Si/Li)	8192	-	19(K)-92(U)	-	Микро-ЭВМ НСМ 11100.1	Дисплей Термо-печать Перфоратор Консул-260	1000 150 -
Опытный образец, /3/	ЦНИИ-Олово	Лабораторный	ПДЛ (Si/Li)	256-2048 (прогр-раммно)	6 и более	26(Fe)-92(U)	п.10 <sup>-4</sup>	Микро-ЭВМ ДЭ-28	Термо-печать Дисплей	600 150 80
Комплекс "КОРРА", /7/	НПО "Сибцветметавтоматика"	Комплексный	СИ-11Р СР10-16 СРМ-19	256 АИИ-40	I	25(Мn)-82(Вi)	п.10 <sup>-2</sup>	Счетно-решаящ. схема, Ввод данных МКДЭ-23	Табло	7 9,2 4,6; 2,2
РАЛ-М, /4/	ВНИИРТ	Лабораторный	Протоочный порт. сцинтил. счетчик	Многоканальный	6 и менее	6(С)-92(U)	0,1-0,5	Микро-ЭВМ ДЭ-28	Табло Дисплей ЦПУ ЭМУ23 ПДЛ-4	600 30 210 (совместен с пультом управления)

Примечание. Приборы оснащены радионуклидными источниками возбуждения, АСРП-1 - дополнительно снабжен рентгеновской трубкой.

Многоэлементный PPA становится одним из основных видов анализа минерального сырья при геологических и горных работах. На основе измерения величины аналитического сигнала большинства элементов появляется реальная возможность построения системы уравнений, решение которой относительно содержаний позволяет получить полный состав образца. К настоящему времени разработано множество вариантов подобных уравнений, отражающих разнообразие физических и математических модификаций.

В таких приборах, как РАЛ-М-102, РАГ-М-101, РСК-101 и др. все еще используются простейшие уравнения, реализующие широко известные способы спектральной разности, спектральной интенсивности и спектральных отношений, что обусловлено применением простейших процессорных устройств с ограниченными возможностями и тем, что эти приборы предназначены для полевых работ.

В анализаторах с миниЭВМ формула для расчета содержания предусматривает большие возможности: либо реализация совместно трех указанных известных способов (с учетом наложения аппаратурных линий) / 9 /, либо расчет производится в два этапа / 14 /. Первый этап анализа включает определение "истинных" интенсивностей аналитических линий по известным коэффициентам наложения, второй - определение концентраций элементов по найденным значениям "истинных" интенсивностей. В ряде случаев используется и квадратичная форма полинома / 13 /.

Надо отметить, что сегодня оптимальную форму уравнения находят чаще всего перебором различных сочетаний членов до достижения минимального стандартного отклонения получаемых результатов при заданном числе членов. Однако метод перебора нерационален из-за большого объема вычислительных работ даже для ЭВМ. Для сокращения их объема предложен ступенчатый метод / 13 /. Он позволяет включить в уравнение регрессии наиболее статистически значимые слагаемые, т.е. минимизировать форму уравнения и определить одновременно значения калибровочных коэффициентов. В СССР это направление прошло развитие от разработки программы простого перебора уравнений до привлечения корреляционного анализа с последующей автоматизацией процедуры поиска оптимальной формы уравнения. Недостатком его является многопараметричность, зависимость от наличия стандартных образцов для градуирования, выбор которых связан со схемой ортогонального планирования и пр.

С появлением доступных ЭВМ изменился новый перспективный путь повышения контрастности, избирательности и снижения порога обнаружения метода РРА — применение цифровой фильтрации многоканальных спектров для коррекции энергетического разрешения спектрометра непосредственно в ходе процесса измерения. Практически данный принцип использован при разработке полевого варианта портативного спектрометра АМА-8, где реализована цифровая фильтрация спектров с весовой функцией, состоящей из 30 коэффициентов, позволившая повысить чувствительность прибора более чем в два раза / 12 /.

Таким образом, анализ развития методов и средств РРА показывает целесообразность и возможность создания для геологических и горных работ анализатора на основе серийно выпускаемых программно-управляемых модульных структур и микроЭВМ. При этом прибор содержит для пользователя пакет прикладных программ решения конкретных аналитических задач. При таком системном подходе, и это очень важно, пользователь рентгенорадиометрической аппаратурой всегда имеет возможность самостоятельно изменить алгоритмы работы прибора имеющимися программными средствами.

В рамках этих выводов в институте "ЦНИИОЛОВО" для условий горно-рудных и геологических организаций был разработан опытный образец рентгенорадиометрического анализатора для определения в порошковых пробах олова и примесных элементов (железо, медь, цинк, свинец, мышьяк) / 3 /. Прибор создан на принципиально новом подходе и содержит блок питания, блоки системы "ВЕКТОР", печатающее устройство, микроЭВМ, блок датчиков, ППД, размещенных в титановой стойке С24Г-1.

Принцип действия прибора основан на возбуждении характеристического рентгеновского излучения радионуклидными источниками с последующей регистрацией информации с помощью блока ППД.

Автоматический датчик включает дисковое пробоподающее устройство на 12 проб, два узла возбуждения с источниками (кадмий-109 и америций-241 с вторичной мишенью из окиси самария), механизм для перемещения проб и источников, ППД типа БДРК-1/4-25. В корпусе ВБЦ2-90, вставленного в стойку С24Г-1, размещены следующие блоки: спектрометрический усилитель БУС2-97, аналого-цифровой преобразователь БПА2-97, высоковольтный источник питания БНВ2-95, а также специально разработанные и изготовленные не-

стандартизированные блоки: БС4-02 (драйвер) - для согласования БПА2-97 с микроЭВМ "Электроника ДЗ-28"; блок управления датчиком, и также блок интерфейса для дисплея на базе осциллографа СИ-93. Отличительной особенностью прибора является отсутствие в его составе традиционного амплитудного многоканального анализатора: его функции выполняет микроЭВМ. Питание прибора производится от сети переменного тока, потребляемая мощность не более 600 Вт. Габаритные размеры прибора в стандартной стойке 1670x850x570 мм, масса - не более 150 кг.

Основным источником команд управления анализатором является микроЭВМ "Электроника ДЗ-28". Прибор снабжен развитым программным обеспечением, позволяющим проводить градуировочные работы, накопление спектрометрической информации, формирование и обработку приборного спектра, обработку результатов измерений и тестированный контроль работоспособности отдельных блоков и анализатора в целом в автономном режиме. Программным путем также задается любое число каналов от 256 и более, время набора спектра, наблюдение спектра на экране дисплея, высвечивание маркерных меток, отображение выбранного участка спектра любого формата и ряд других сервисных операций, таких, как установка датчиков в исходное положение, смена проб и источников возбуждения.

В основу пакета программы для проведения многоэлементного РРА положен метод множественной регрессии / 10 /. При этом вычисляются коэффициенты вкладов измеренных аналитических линий, "истинные" интенсивности характеристического излучения определяемых элементов, коэффициенты градуировочных уравнений множественной регрессии по данным массива проб известного химического состава, концентрации определяемых элементов по оптимальным расчетным уравнениям в пробах неизвестного состава. Результаты многоэлементных определений выводятся на цифровое табло ЭВМ, документируются цифроречью, отображаются на экране дисплея в форме, удобной для пользователя.

С помощью разработанного прибора анализировались порошковые пробы на олово (основной элемент), железо, медь, цинк, мышьяк и свинец. Предусмотрено программное расширение возможного круга определяемых элементов (висмут, марганец и др.). Порог чувствительности на олово составил  $10^{-3}$  %. Результаты многоэле-

ментного РРА рудных проб в сопоставлении с традиционным химическим методом показали, что они соответствуют требованиям ОСТ 41-08-212-82 и удовлетворяют 3-й категории точности.

Разработанный анализатор по конструктивному и схемному решению находится на уровне современного приборостроения. По сравнению с отечественными приборами аналогичного назначения (см. таблицу) он позволит в условиях горно-рудных предприятий и геологических экспедиций одновременно определять концентрации шести и более элементов в пробах пород и руд, а также полностью автоматизировать градуировочный и аналитический процессы. Наличие встроенной микроЭВМ, отсутствие традиционного анализатора импульсов повышает точность определения за счет использования оптимальных алгоритмов обработки спектрометрической информации и производительность труда аналитиков.

Таким образом, структурные принципы построения современных приборов позволяют создавать из серийных блоков и микроЭВМ локальные системы рентгенорадиометрического контроля для решения разнообразных задач геологической и горной технологии.

#### Литература

1. Анализатор многоканальный амплитудный АМ-А-02Ф. Проспект В/О "Изотоп". М., 1985. 2 с.
2. Анализатор рентгенорадиометрический РАЛ-М1. ИЛ № 86-2035. М.: ВИМИ, 1986. 3 с.
3. Анализатор рентгенорадиометрический. ИЛ № 87-29. Сер. Р.31.19. Новосибирск: ЦНТИ, 1987. 4 с.
4. Анализатор рентгенорадиометрический РАЛ-М. ИЛ № 87-2060. М.: ВИМИ, 1987. 3 с.
5. Варварица В.П. Методы и аппаратура автоматизированного рентгенорадиометрического анализа сложных сред// Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Радиационная техника. Вып. 2 (30). М., 1985. С. 94-113.
6. Варварица В.П., Головин А.А., Исаев В.С. и др. Системный принцип построения рентгенорадиометрической аппаратуры на основе микропроцессорной техники// Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Радиационная техника. Вып.2 (26). М., 1983. С. 92-97.

7. Комплекс рентгенорадиометрической аппаратуры "КОРРА". ИЛ № 223-86. Сер. Р 52.01.81. Красноярск: ЦНТИ, 1986. 3 с.
8. Многоэлементный рентгенорадиометрический концентратор-мер/ В.С.Бакланов, В.В.Березкин, Г.В.Данилов и др. Димитровград, 1982. 12 с. (Препр./ НИИАР; 39 (554)).
9. Мейер В.А., Иванюкович Г.А., Розуванов А.П. и др. Рентгенорадиометрический анализатор с миниЭВМ для геолого-разведочных работ// Изв. ВУЗов. Цв.металлургия, 1984, № 4. С. 57-60.
10. Налимов В.В., Чернова В.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М.: Наука, 1965. 207 с.
11. Рентгенорадиометрический метод при поисках и разведке рудных месторождений/ А.П.Очкур, И.В.Томский, Ю.П.Яншевский и др. - Л.: Недра, 1985. 256 с.
12. Трифионов В.В., Горбачев А.Н. Цифровой фильтр гистограмм многоканального амплитудного анализатора// Геофизическая аппаратура. 1983. Вып.78. С. 35-39.
13. Щекина Л.Н., Носяков Ю.М. Использование регрессионного анализа в рентгенорадиометрическом многоэлементном анализе порошковых проб// Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Радиационная техника. Вып.2 (27). М., 1984. С. 68-73.
14. Якубович А.Л., Пржиялговский С.М., Цамерян Г.Н., Кованцев В.Е. Многокомпонентный рентгенорадиометрический анализ проб в насыщенных слоях с применением Si(Li)- спектрометра и радиоизотопного источника  $^{109}\text{Cd}$ // Современные ядерно-физические методы определения элементного состава горных пород, руд и минералов в лабораторных условиях. М., 1981. С. 104-116.
15. Якубович А.Л., Кованцев В.Е. Рентгенорадиометрический анализ проб сложного состава// Разведка и охрана недр. 1985. № 11. С. 42-46.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТРУБКИ  
И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ВТОРИЧНОЙ МИШЕНИ ДЛЯ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГКИХ ПЛАТИНОИДОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) с использованием поляризованного тормозного излучения рентгеновской трубки и характеристического рентгеновского излучения вторичной мишени (материала, из которого изготовлен поляризатор-рассеиватель) является перспективным физическим методом для определения ряда химических элементов.

В работе / I / достаточно подробно изложены традиционные методы возбуждения эмиссионных спектров посредством облучения пробы прямым тормозным излучением рентгеновской трубки: Там же рассмотрены аналитические возможности для ряда элементов, которые представляют системы, использующие поляризованное тормозное излучение рентгеновской трубки и характеристическое излучение вторичной мишени. С целью решения задачи анализа легких металлов платиновой группы (МПГ) и была выбрана вышеуказанная методика комплексного возбуждения характеристического излучения исследуемых геологических объектов.

Поляризация тормозного излучения рентгеновской трубки осуществлялась посредством комптоновского рассеяния его на материале поляризатора-рассеивателя под углом  $90^0$ . Дифференциальное сечение комптоновского рассеяния ( $d\sigma/d\Omega$ ) для энергии гамма-квантов ( $E/m_e c^2 \ll 1$ ) определяется по формуле

$$d\sigma/d\Omega = r_0^2 (1 - \sin^2\theta \cdot \cos^2\psi), \quad (I),$$

где  $r_0 = e^2/m_e c^2$  - классический радиус электрона;  $\theta$  - угол рассеяния;  $\psi$  - угол между плоскостью рассеяния и направлением поляризации;  $\Omega$  - телесный угол детектирования.

При рассеянии на угол  $90^0$  оба компонента рассеянного излучения (как упруго-, так и неупругорассеянное) поляризуются, при этом неполяризованное излучение рентгеновской трубки становится линейно поляризованным в плоскости, перпендикулярной той, в которой распространяется первичное и рассеянное излучение. Линейно поляризованное излучение, используемое для возбуждения образ-

ца, согласно закономерностям рассеяния поляризованного излучения, не может рассеяться под прямым углом. Поэтому на детектор, расположенный в плоскости поляризации, рассеянное от исследуемого образца излучение не может попадать, т.е. сечение рассеяния поляризованного излучения на угол  $90^\circ$  (вектор поляризации  $\vec{E}$  лежит в плоскости рассеяния) равно нулю / 5 /. На рис. I приведено аксонометрическое изображение установки РФА с поляризацией тормозного излучения рентгеновской трубки. В качестве излучателя выбран рентгеновский прибор РЕИС-И, выполненный на базе острофокусной трансмиссионной (прострельной) рентгеновской трубки БС-1 без принудительного охлаждения. Маломощная трубка БС-1 ( $U_{\text{выс макс}} = 45 \text{ кВ}$ ,  $I_{\text{макс}} = 100 \text{ мкА}$ ) на выходе (торец) анода (3) выдает тормозное рентгеновское излучение с диаграммой направленности в виде конуса (с телесным углом в вершине конуса -  $150^\circ$ ). Это излучение попадает на рассеиватель-мишень, состоящий из двух зеркально расположенных друг к другу в плоскости рассеяния вогнутых поверхностей. Радиус кривизны поверхностей в плоскости рассеяния ( $R$ ) (рис. 2) равен расстоянию между торцом анода трубки и центром таблетки исследуемого объекта - 14 мм. Радиус кривизны ( $r$ ) поверхностей в плоскости, перпендикулярной плоскости рассеяния и проходящей через центр кривизны  $R$ , равен - 7 мм.

Таким образом, тормозное излучение трубки, рассеиваясь на угол  $90^\circ$ , попадает на образец в виде линейно поляризованного. Прямое попадание тормозного излучения на образец исключено, ввиду наличия на его пути поглотителя (4). Угол наклона держателя образца (1) к плоскости рассеяния равен  $45^\circ$ . На рис. I стрелкой показано направление испускания и рассеивания рентгеновского излучения в вышеуказанной геометрии РФА.

Угол между плоскостью рассеяния и направлением приема характеристического излучения детектирующей системой (5), (6) равен  $90^\circ$ . Необходимо отметить, что кривизна  $r$  является некоторым отступлением от линейной поляризации к круговой, но это сделано для того, чтобы наиболее полно сфокусировать рассеянное тормозное излучение на образец. Таким образом, за счет ухудшения степени поляризации улучшена фокусировка на образец - вынужденный компромисс ввиду маломощности рентгеновской трубки.

Следующим важным фактором является выбор материала рассе-

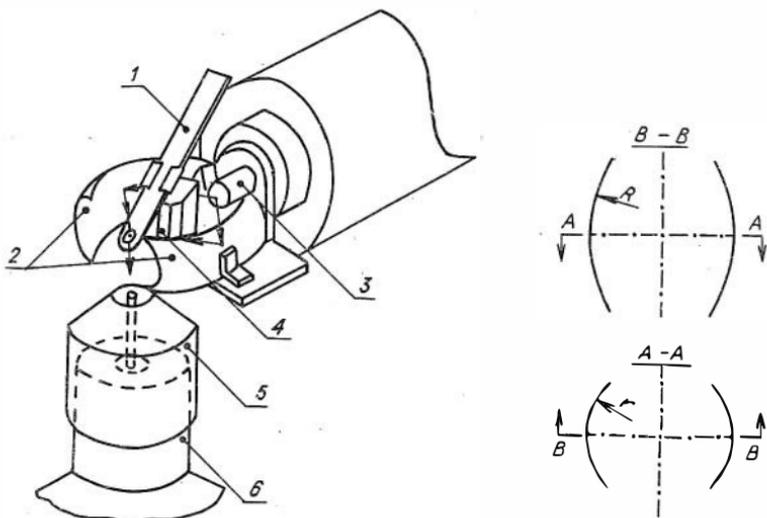


Рис.1. Аксонометрическое изображение РФА - установки с поляризацией тормозного излучения рентгеновской трубки: 1 - держатель пробы геологического образца; 2 - вогнутые поверхности поляризатора - вторичной мишени; 3 - торец анода острофокусной рентгеновской трубки БС-1; 4 - защита исследуемого образца от прямого излучения трубки; 5 - коллиматор рентгеновского излучения с геологического образца; 6 - полупроводниковый детектор (ППД)

Рис.2. Разрез в плоскости поляризации (В-В) и перпендикулярной ей (А-А) вогнутых поверхностей конструкции поляризатора

ивателя и оптимальных электрических параметров рентгеновской трубки. Вначале рассмотрим требования к выбору материала рассеивателя.

С точки зрения повышения выхода тормозного поляризованного излучения необходимо выбирать материал с малым  $Z$ , так как при этом растет сечение комптоновского рассеяния. Но одновременно

необходимо учитывать в нашей комплексной схеме возбуждения неполяризованное характеристическое излучение материала поляризатора (как вторичной мишени), которое вносит существенный вклад при возбуждении эмиссионного спектра исследуемого образца. Поскольку энергия К-края поглощения самого высокоэнергетичного из легких МПГ - палладия равна 24,350 кэВ, выбран элемент рассеивателя, у которого характеристическое рентгеновское излучение (ХРИ) несколько выше; выбрано олово, ХРИ которого  $K_{\alpha_1} = 25,267$  кэВ;  $K_{\alpha_2} = 25,040$  кэВ. Этим обеспечивается резонансное возбуждение (по крайней мере для палладия) характеристического излучения легких МПГ в исследуемом образце.

Рассмотрим вопрос о выборе величины ускоряющего напряжения на трубке. Полная интенсивность всего спектра излучения, генерируемого рентгеновской трубкой, как известно, описывается следующей формулой

$$I_{\text{общ.}} \approx i Z V^2, \quad (2),$$

где  $i$ ,  $V$ ,  $Z$  - ток, напряжение и атомный номер материала анода трубки / 2 /.

С целью повышения интенсивности линейно-поляризованного тормозного излучения необходимо повышать ускоряющее напряжение на трубке. Однако это приводит к смещению максимума спектра поляризованного тормозного излучения в коротковолновую область и уменьшению выхода ХРИ вторичной мишени (материала поляризатора) и, как следствие вышеизложенного, - к снижению выхода аналитических линий в исследуемом образце. Компромиссное решение было найдено экспериментально. Критерием выбора явился оптимальный режим рентгеновской трубки, соответствующий максимальному отношению сигнал/шум (отношению площади аналитического пика к площади пика некогерентно-рассеянного излучения исследуемого образца). Для определения аналитических возможностей вышеприведенной схемы РФА были изготовлены образцы сравнения легких МПГ в диапазоне концентраций  $5 \cdot 10^{-8}$  -  $5 \cdot 10^{-5}$  г. При этом каждая концентрация представлена пятью параллельными образцами.

Образцы сравнения изготовлены следующим образом:

- из ядерного фильтра типа "SYNFOR" ("Синфор") вырублены кружки диаметром 5 мм;
- с помощью универсальной пипетки "Varipipet" на кружки

нанесены выкапыванием растворы легких МПГ на основе 3-молярного  $\text{HCl}$ ;

- кружки просушены под инфракрасной лампой и помещены между двумя слоями липкого майлара.

В табл. I представлены результаты измерения интенсивности аналитического пика одного из легких МПГ - палладия в образцах сравнения (в чистых эталонах), возбужденных совокупностью поляризованного тормозного излучения и ХРИ материала рассеивателя (олова). На рис. 3 (кривая I) представлен градуировочный график зависимости интенсивности аналитической линии палладия от его концентрации (для чистых эталонов). Отклонение значений экспериментальных точек от градуировочной кривой I (см. рис.3) составляет в среднем  $\pm 10\%$ . Предел обнаружения палладия в растворе 3М  $\text{HCl}$ , нанесенного на ядерный фильтр типа "Сынпор", составляет  $2 \cdot 10^{-8}$  г (для критерия 2б). Градуировочные кривые для рутения и родия не приведены, однако предел обнаружения для них (в условиях измерения согласно табл. I) составляет  $2-3 \cdot 10^{-8}$  г.

Практически одинаковые пределы обнаружения для группы легких МПГ можно объяснить следующим образом: увеличение сечения возбуждения электронных уровней в сторону палладия (и, как следствие, увеличение флуоресцентного выхода - площади фотопика) компенсируется увеличением фона под фотопиком, находящимся на спаде пика некогерентно рассеянного излучения. А так как в формуле (3) для предела обнаружения (ПО) / 2 / обе компоненты ( $N_{\phi}$  - площадь фотопика и  $N_{\phi}$  - площадь фона под фотопиком) находятся в отношении, то для группы рядом стоящих элементов (в нашем случае рутения, родия, палладия) возбуждаемых (энергией  $\sim 25,2$  кэВ) достаточно близко к К-краю поглощения крайнего справа элемента (палладия), происходит определенным образом выравнивание предела обнаружения (ПО) для всей группы.

$$\text{ПО} = 2C \sqrt{N_{\phi} / N_{\phi}} \quad (3)$$

Для сравнения предел обнаружения по палладию в вышеуказанных эталонах, измеренных методом ИНАА, представлен в табл. 2.

Рассмотрим возможности вышеизложенной методики РФА для анализа легких МПГ в горных породах и рудах после их предварительного концентрирования по методике, описанной в работе /7/.

Таблица I

Результаты определения содержания палладия в растворах  
3-молярной HCl (выкапанного на ядерный фильтр типа  
"Сынпор") методом РФА

Номер пробы	C, г	t, с	S <sub>п</sub> , имп.	S <sub>ф</sub> , имп.	S <sub>н</sub> , отн.ед.	С, %
I	2	3	4	5	6	7
I	5·10 <sup>-5</sup>	500	40210	1957	870	0,51
2			41933	2088	844	
3			42232	3584	963	
4			43087	2046	956	
5			42046	1551	924	
6	1·10 <sup>-5</sup>	1000	13351	2697	162	0,93
7			17007	2021	225	
8			11827	2691	169	
9			17143	2130	208	
10			17501	2948	220	
11	5·10 <sup>-6</sup>	1000	9059	2177	107	1,3
12			8969	1936	120	
13			8534	1920	119	
14			7617	2120	104	
15			8384	1558	119	
16	1·10 <sup>-6</sup>	1000	1453	1417	18,7	4,32
17			1499	880	24,0	
18			1414	1156	23,9	
19			1150	1326	18,3	
20			1511	944	23,0	
21	5·10 <sup>-7</sup>	2000	1579	2764	9,72	5,62
22			1426	1768	12,3	
23			1527	2940	9,77	
24			1484	2464	10,0	
25			1147	2714	8,29	
26	1·10 <sup>-7</sup>	3000	574	4290	2,34	17,8
27			493	3059	2,2	
28			496	3750	2,14	
29			385	3960	2,03	
30			530	3276	2,7	

1	2	3	4	5	6	7
31			284	4867	1,17	
32			263	4720	1,12	
33	$5 \cdot 10^{-8}$	3000	251	4800	1,07	35,7
34			301	4834	1,32	
35			290	4766	1,26	

Примечание.  $C$  - концентрация элемента;  $S_{\Pi}$  - площадь фотопика, имп.;  $S_{\Phi}$  - площадь фона под фотопиком, имп.;  $S_H$  - нормированная на комптон площадь фотопика, отн.ед.;  $\delta$  - относительная статистическая погрешность определения концентрации элемента; %;  $t$  - время экспозиции в сек.

Необходимо несколько подробнее остановиться на пробоподготовке.

После озоления в муфельной печи бумажного фильтра с нерастворимым остатком (кислотного разложения) никелевого штейна остаток ( $1 \pm 5$  мг) прессуется в таблетку диаметром 5 мм и помещается между слоями липкого майлара. Ввиду того, что масса озоленного остатка варьирует довольно значительно, не удается изготовить механически прочные, гомогенные по составу и одинаковые по толщине таблетки. Таким образом таблетки получают различной толщины ( $100 \pm 500$  мкм).

Для аналитических линий легких МПГ в области  $19 \pm 22$  кэВ толщина "насыщенного" слоя породы (силикатной матрицы) составляет несколько сотен микрон / 6 /. В нашем случае матрица (озоленная фильтровальная бумага с нерастворимым остатком) еще более легкая и толщина, как было сказано ранее, меняется от 100 до 500 мкм. Таким образом, таблетки из озоленного остатка можно считать "ненасыщенными" по толщине. А так как на интенсивность эмиссии рентгеновской линии, кроме концентрации анализируемого элемента, оказывают влияние ряд факторов, количественный анализ усложняется. Одними из них являются валовой состав и толщина пробы. В данном случае валовой состав приблизительно постоянен, так как матрица в принципе сброшена в процессе концентрирования / 7 / и влияние основы, что особенно касается рентгено-эмиссионного анализа, незначительно. Интенсивности

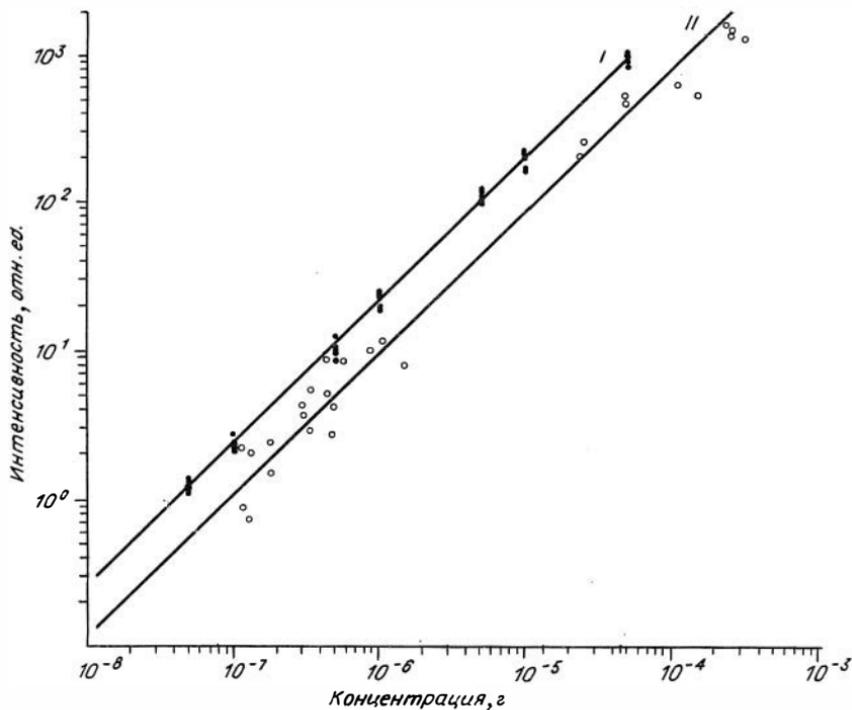


Рис.3. Градуировочный график зависимости интенсивности аналитической линии палладия для чистых эталонов (кривая I) и аналитических линий палладия, родия, рутения в нерастворимых остатках никелевых штейнов (кривая II) от их концентрации

рентгеновских линий являются функцией толщины пробы. По мере увеличения толщины сигнал возрастает, пока не будет достигнута предельная (критическая) толщина.

Одновременно с увеличением флуоресцентного пика аналитической линии от толщины пробы увеличивается выход некогерентно рассеянного излучения. Однако градиенты нарастания разные, что наглядно демонстрирует график на рис. 4 / 4 /. А так как флуоресцентный выход аналитического фотопика соотносится с пиком некогерентно-рассеянного излучения в пробе (что делается с целью мониторинга пучка первичного рентгеновского излучения

Результаты определения содержания палладия в растворе 3-молярной HCl  
(выкапанного на фильтровальную бумагу) методом ИНАА

Номер пробы	Энергия нуклида Pd <sup>109</sup> , кэВ	C, г	t, с	l, см	Канал облучения	Тип детектора	S <sub>п</sub> , имп.	S <sub>ф</sub> , имп.	ПО, г
1	22,1	2·10 <sup>-6</sup>	500	0	Сухой	Кремний-литиевый типа SLF-06160S	7170	420	1,14·10 <sup>-8</sup>
2	"	"	"	"	"	"	15991	1054	0,81·10 <sup>-8</sup>
3	"	"	1000	"	"	"	26895	1653	0,6·10 <sup>-8</sup>
4	"	"	"	"	"	"	1884	85	1,95·10 <sup>-8</sup>
5	22,1	2·10 <sup>-5</sup>	"	2	Мокрый	Планарный из свёрнутого германия типа EGEX-50 "Schlumberger"	52071	3334	4,44·10 <sup>-8</sup>
6	88,1	"	"	"	"	"	10149	1472	1,5·10 <sup>-7</sup>
7	22,1	2·10 <sup>-6</sup>	"	"	"	"	10596	1323	1,37·10 <sup>-8</sup>
8	88,1	"	"	"	"	"	1638	487	5,39·10 <sup>-8</sup>
9	22,1	2·10 <sup>-6</sup>	"	"	"	"	8399	819	1,36·10 <sup>-8</sup>
10	88,1	"	"	"	"	"	1305	225	4,6·10 <sup>-8</sup>
	22,1	2·10 <sup>-6</sup>	"	"	"	"	2142	186	2,55·10 <sup>-8</sup>
	88,1	"	"	"	"	"	204	201	2,8·10 <sup>-7</sup>
	22,1	2·10 <sup>-5</sup>	"	5	"	"	22332	1537	7·10 <sup>-8</sup>
	88,1	"	"	"	"	"	3135	564	3·10 <sup>-7</sup>
	22,1	2·10 <sup>-6</sup>	500	2	"	"	1891	320	3,78·10 <sup>-8</sup>
	88,1	"	"	"	"	"	219	256	2,94·10 <sup>-7</sup>

Примечание. C - концентрация элемента, t - время экспозиции, l - расстояние между пробой и кристаллом детектора излучения, S<sub>п</sub> - площадь фотопика, S<sub>ф</sub> - площадь фона под фотопиком, ПО - предел обнаружения концентрации элемента (критерий 2σ).

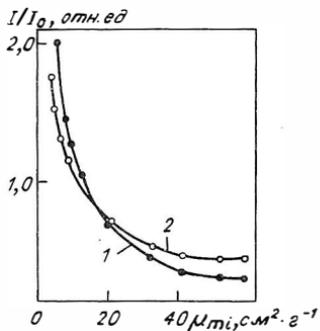


Рис. 4. Зависимость интенсивности флуоресценции:

ZrK<sub>x</sub>-линии (1), как пример, и рассеянного излучения (2) от поглощающей способности излучателя (образца геологической пробы);  $\mu_m$  - массовый коэффициент ослабления,  $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ;  $I/I_0$  - интенсивность флуоресцентного (1) и рассеянного (2) излучения в относительных единицах

трубки), некоторым образом компенсируются вышеуказанные флуктуации толщины пробы. Но радикально разные матрицы (ядерный фильтр "Сынпор" и таблетка из озоленного остатка) не удается компенсировать, что и приводит к разным градуировочным кривым I, II, см. рис. 3.

В табл. 3 приведены результаты определения (методами ИНАА и РФА) содержания легких МПГ в горных породах и рудах после их предварительного концентрирования по методике работы / 7 /.

На рис. 3 (кривая II) представлен градуировочный график зависимости интенсивности аналитических линий легких МПГ от их концентрации (для нерастворимых остатков никелевых штейнов из горных пород и руд), а кружками изображено распределение значений экспериментальных точек, относительно которых и построена кривая II. Следующим примером использования вышеуказанной схемы РФА было применение ее для определения легких МПГ в стандартных образцах руды после ее предварительного концентрирования по схеме: кислотное разложение в автоклаве - сорбция МПГ на тиоэфира его озоление и прессование остатка в таблетку стандартной формы / 3 /.

В табл. 4 представлены результаты применения схемы РФА для стандартных образцов руды.

✖     ✖     ✖

I. Разработана схема, установка и методика РФА (на базе рентгеновского аппарата РЕИС-И) для анализа легких МПГ в конце-

Результаты определение содержания легких МПГ в нерастворимых остатках  
 никелевых штейнов методами ИНАА и РФА

Шифр пробы	Тип породы, руды	Нивеска проба, г	Палладий (ИНАА)		Палладий (РФА)		Родий (РФА)		Рутений (ИНАА)		Рутений (РФА)	
			С, мг/г	б, %	С, мг/г	б, %	С, мг/г	б, %	С, мг/г	б, %	С, мг/г	б, %
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Н-8-2	Медно-никелевая руда	24,28	960,8	1029,6	0,49	51,5	4	Не обн.	7,6	19		
Н-6-2	"	23,23	4720	3444	0,28	194	1,8	"	45,2	4,54		
Н-9-2	"	23	2120	2521,7	0,33	261	1,34	"	76	2,95		
Н-121-2	Сульфидная руда	7	32900	31428	0,15	Не обн.	-	"	Не обн.	-		
Н-133-2	"	8,55	5600	7602	0,32	748	1,34	"	210	3,06		
Н-121-2	"	4,2	58000	42857	0,3	Не обн.	-	"	Не обн.	-		
Н-127-2	"	4,37	58230	45766	0,52	"	-	"	"	-		
262д/85-2	Дунит с сульфидной включенностью	26,63	56,8	30,8	2,43	5,26	8,7	"	1,56	21,5		
173-2	Медно-никелевая руда	23,86	14,2	12,4	12,5	7,75	14,4	"	Не обн.	-		
06065-2	"	20,78	14,9	17,3	7,95	Не обн.	-	"	"	-		
4п-2	"	23,9	7,6	5,69	21	"	-	4,2	13,4	7,95		
Г-1431-2	Халькопирит-пирротиновая руда	8,9	99	118	3	18	13	24,6	69,7	3,7		
67/1-84-2	Габбро-норит	18,2	19	30,8	5,2	3,8	29	Не обн.	31,9	4,3		
141/50	Медно-никелевая руда	22,4	22	18,3	4,6	Не обн.	-	"	7,8	7,5		
Л-349-2	Сульфидно-полиметаллическая минерализация в кварце	19,35	5,9	10,8	12,3	"	-	"	Не обн.	-		
Л-336-2	Полиметаллическая минерализация в кварце	24,48	4,9	2,7	39,6	"	-	"	"	-		
Л-335-2	Колчеданно-полиметаллическая руда	21,47	6,3	9,1	17,3	"	-	"	"	-		
Л-349-2	Сульфидно-полиметаллическая минерализация в кварце	20,45	28	42	8,1	"	-	18	37,2	6,4		
БЛ-207-2	Халькопиритовая руда	8,42	53,1	61,7	8,6	"	-	Не обн.	53,4	8,5		
ИР-108-2	Колчеданно-полиметаллическая руда	12	2120	2666	0,46	2,8	77	"	Не обн.	-		

Примечание. С - концентрация элемента в пробе, мг/г; б - относительная статистическая погрешность определения концентрации элемента в пробе, %.

нтрахах руд, использующая поляризацию тормозного излучения рентгеновской трубки и ХРИ вторичной мишени (материала поляризатора).

2. Использование методики РФА для анализа руды после ее предварительного концентрирования на легкие МПГ по методике / 7 / предпочтительнее инструментального нейтронно-активационного окончания по следующим причинам:

- возможность одновременного определения рутения, родия, палладия с пределом обнаружения порядка  $1-3 \cdot 10^{-3}$  г/г;
- отсутствие трудностей (при работе по короткоживущим изотопам), связанных с географической удаленностью реактора от исследователя.

Таблица 4

Результаты определения содержания легких МПГ в стандартных образцах руды после ее предварительного концентрирования (методика кислотного разложения в автоклаве - соробция на тиоэфир - озонление)

Шифр руды	Элемент	C, г/г	t, с	S <sub>п</sub> , имп.	S <sub>ф</sub> , имп.	S <sub>н</sub> , отн.ед.	δ, %	ΠО, г/г
ВТ-1	Палладий	6,4	3000	42078	26413	31,3	0,73	0,049
Ж-3	"	5,64	"	21985	20328	25,7	1,14	0,073
ВП-2	"	6,63	"	44561	27640	33,0	0,71	0,05
КМ-1	"	49	2000	103494	19548	203	0,36	0,13
НРК-23	"	39,6	"	76042	17989	181,4	0,44	0,14
НРХ-25	"	81,4	"	157232	20331	343	0,28	0,15
ВТ-1	Родий	0,33	3000	2239	14952	1,66	8,0	0,036
Ж-3	"	0,66	"	3366	11139	3,53	4,76	0,041
ВП-2	"	0,36	"	2849	13274	1,86	6,0	0,029
КМ-1	"	0,25	2000	1867	13115	1,29	8,98	0,03
ВТ-1	Рутений	0,105	3000	665	6256	0,494	17,3	0,025
Ж-3	"	0,19	"	966	6282	0,85	12,0	0,031

Примечание. Исходная навеска пробы руды - I г; ВТ-1, Ж-3, ВП-2 - пробы руды сульфидной медно-никелевой; КМ-1 - медный концентрат; НРК-23 - руда кубанитовая; НРХ-25 - руда халькопиритовая. C - концентрация элемента в пробе, г/г; t - время экспозиции сек; S<sub>п</sub> - площадь фотогипки, имп.; S<sub>ф</sub> - площадь фона под фотогипком, имп.; S<sub>н</sub> - нормированная на комплект площадь фотогипки, отн.ед.; δ - относительная статистическая погрешность определения концентрации элемента в пробе, в %; ΠО - предел обнаружения концентрации элемента в пробе (критерий 2σ), г/г.

В заключение автор выражает признательность А.С.Лапухову и Р.Д.Мельниковой за помощь при выполнении данной работы.

### Литература

1. Варлачев В.А., Солодовников Е.С., Цибульников Ю.А. Использование рентгеновских трубок в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе// Труды науч.-исслед. ин-та ядерной физики при Томском политехн. ин-те. М., 1983. С. 59-61.

2. Вольдсет Р. Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения. М.: Атомиздат, 1977. С. 94-101.

3. Колмогоров Ю.П., Мельникова Р.Д. Применение синхротронного излучения для определения платиновых металлов с использованием предварительного концентрирования// Доклад на 4-ом совещании по ядерным аналитическим методам, ГДР, Дрезден, 1987.С.116-120.

4. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгено-спектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с.

5. Поярков В.А., Акимов А.М. Некоторые возможности уменьшения фона при рентгенофлуоресцентном анализе содержания тяжелых элементов// Прикладная ядерная спектроскопия. Вып. 10, М., 1981. С. 159-162.

6. Эрхардт Х. Рентгено-флуоресцентный анализ. М.: Металлургия, 1985. 254 с.

7. Hoffman E.L., Naldrett A.J., Vanloon J.C. et al. The determination of all the platinum group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulphide fire-assay technique on large samples// *Analytica Chimica Acta*. 1978. Vol.102. P. 157-166.

А.С.Лапухов, Ю.П.Колмогоров, Р.Д.Мельникова,  
О.Д.Суворов, В.Г.Цимбалист, Н.П. Голованова,  
В.П.Хвостова, А.Д.Киреев, Н.М.Глухова

## КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Постановка фундаментальных и прикладных задач геохимии благородных металлов определяет необходимость создания таких методов анализа серебра, золота и всех элементов группы платины, содержащихся в горных породах, рудах и минералах в концентрациях от  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  % и выше, которые удовлетворяли бы требованиям точности, представительности, воспроизводимости результатов и экспрессности. Как показал обзор литературы, опубликованной за последние два десятилетия, эволюция методов анализа благородных металлов идет как по пути совершенствования методов концентрирования и определения элементов, так и их рационального комбинирования, приводящего к появлению новых методов, названных по предложению Ю.А.Золотова / 8 / "гибридными" (химико-спектральный, пробирно-спектральный, экстракционно-атомно-абсорбционный и т.п.).

Авторы статьи не пытались дать полный обзор различных методов анализа благородных металлов, описанных в многочисленных работах советских и зарубежных авторов / 1,7,12,13,16,17,18,19, 20,21 /.

Здесь лишь обобщен опыт комбинированного применения нейтронно-активационного / 2 /, атомно-абсорбционного, спектрального, рентгенофлуоресцентного и других методов анализа благородных металлов, традиционно используемых и впервые апробированных в Институте геологии и геофизики СО АН СССР. В частности, метод атомно-абсорбционного определения серебра, золота, палладия, рутения и родия, основанный на кислотном вскрытии малых навесок проб (от 0,1-1,0 г), экстракции определяемых элементов и их сжигании в пламени или кювете / 15 /, позволяет успешно решать задачи кларковой геохимии при условии равномерного распределения элементов в пробе. Трудоемкость метода довольно высока, причем основные затраты времени связаны с вскрытием проб. В случае анализа надкларковых и особенно неравномерных рудных концентраций благородных металлов точность и воспроизводимость

параллельных определений достижима здесь лишь путем проведения массовых повторных определений.

В связи с переходом геохимии на качественно новый уровень — от геохимии отдельных элементов к геохимии ассоциаций элементов — изменились и требования к качеству аналитических работ. В идеальном случае желательны данные по содержаниям всех благородных металлов в исследуемых пробах, проанализированных двумя-тремя независимыми методами. Однако возможности для получения таких данных ограничены трудоемкостью и, следовательно, высокой стоимостью полного анализа на все благородные металлы. Поэтому для предварительной разбраковки проб необходимы некоторые экспрессные методы, позволяющие хотя и с невысокой точностью производить массовые анализы на отдельные элементы или их группы. Особые требования предъявляются к тщательности подбора геологически представительных проб для полного анализа благородных металлов.

Упомянутым выше требованиям отвечает комплекс комбинированных методов анализа благородных металлов, которые складываются из различных вариантов пробоподготовки и аналитических окончаний (табл. I). Выбор тех или иных способов вскрытия проб и концентрирования анализируемых элементов обусловлен их содержаниями в пробе, чувствительностью аналитического метода, составом матрицы и мешающих анализу элементов, точностью и представительностью анализа и т.д.

### Методы предварительного концентрирования

В простейшем случае возможен непосредственный анализ представительных навесок проб без предварительного их вскрытия ядерно-физическими, рентгенофлуоресцентным, эмиссионно-спектральным и другими методами. Однако пределы обнаружения благородных металлов при этом недостаточны и, как будет показано ниже, данные методы целесообразно использовать лишь для предварительной полуколичественной оценки содержаний и разбраковки проб.

Опыт проведения аналитических работ в нашей стране (ГИРЕД-МЕТ, ЦНИГРИ, ВИМС, Норильский горно-металлургический комбинат, ПГО "Уралгеология", "Камчатгеология", "Читагеология" и др.) и

Таблица I

## Методы анализа благородных металлов в горных породах и рудах

Варианты пробоподготовки	Методы анализа									
	ААА	ИНАА	РХНАА	РФА	РФА СИ	ЛазСП	СП	Кинети- ческий	Гравимет- рический	
А. Без предварительного вскрытия	-	Au	Au, Ag	Ru, Rh, Pd, Au+Pt, Ag	Ru, Rh, Pd, Au+Pt, Ag	-	-	-	-	
Б. Пробирное концентрирование на сересрбяный королек	Ag (в фальдрате)	-	-	-	-	Rd, Pt Rh, Au	Rd, Pt Rh, Au	-	Au, Ag	
В. Пробирное концентрирование на никелевый штейн, разложение в HCl	Ag (в фальдрате)	Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt (в H/O)	-	Ru, Rh, Pd, Au+Pt (в H/O)	Ru, Rh, Pd, Au+Pt (в H/O)	-	Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt (в H/O)	-	-	
Г. Кислотное вскрытие в открытой системе, экстракция или сорбция	Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Rh	-	-	Ru, Rh, Pd, Au+Pt	Ru, Rh, Pd, Au+Pt	-	-	-	-	
Д. Кислотное вскрытие в автоклаве, экстракция или сорбция	Au, Ag, Pd, Pt Ru, Rh	Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	-	Ru, Rh, Pd Au+Pt	Ru, Rh, Pd, Au+Pt	-	-	-	-	
Двойное концентрирование: Б + Г	Au, Ag, Pd, Pt, Rh	-	-	-	-	-	-	-	-	
То же: В + Г	Au, Pd, Pt, Ru, Rh (в H/O)	-	Os экстракция тентеном	-	-	-	-	Os, Ru с отгонкой	-	

Примечание. Влия анализа: ААА - атомно-абсорбционный; ИНАА - инструментальный нейтронно-активационный; РХНАА - радио-химический нейтронно-активационный; РФА - рентген-флуоресцентный; РФА СИ - то же с применением синхротронного излучения; ЛазСП - лазерно-спектральный; СП - спектральный; H/O неразстворимый остаток Ni - штейна.

за рубежом показывает, что решение проблем точности, воспроизводимости и представительности анализов благородных металлов возможно путем пробирного концентрирования из больших навесок проб на серебряный королек, никелевый штейн и другие металлы-коллекторы, кислотного вскрытия в открытой системе или автоклаве и последующей экстракции, сорбции, двойного концентрирования и т.д. (см. табл. I).

Пробирное концентрирование на серебряный королек широко используется в системе Мингео и Минцветмета СССР для надежного определения серебра и золота гравиметрическим методом из проб весом 25-100 г и детально описано в литературе / 5, 13, 21 /.

Метод пробирной пробоподготовки в сочетании со спектральным, атомно-абсорбционным и другими не лишен ряда недостатков, связанных с многоступенчатостью концентрирования, снижающего точность анализа, мешающим влиянием элементов матрицы и т.д.

Этих недостатков практически лишен пробирно-активационный метод / 3 /, позволяющий проводить пробирное концентрирование не только благородных металлов, но и селена, теллура, урана и некоторых других.

Один из вариантов свинцового пробирного метода, применяемого в геологической службе США, заключается в добавлении к стандартным пробам весом 15 г в качестве коллектора 1 мг чистого золота / 16, 17 /.

Наряду с классическими методами пробирного концентрирования на серебряный королек, авторами использовались методы разложения веркблеев и неполного купелирования.

Пробирное концентрирование на никелевый штейн обладает, по сравнению со свинцовым методом / 19 /, рядом преимуществ, которые заключаются в практически полном извлечении всех металлов платиновой группы, технологичности процесса растворения измельченного никелевого штейна в соляной кислоте и получении нерастворимого остатка, в котором коэффициент концентрации платиноидов и золота достигает 1-2 тысяч. По данным А.П. Кузнецова, Д.Ф. Макарова, Ю.Н. Кукушкина / 9 /, при растворении штейна в концентрированной соляной кислоте потери платиновых металлов и золота в раствор не превышают 0,1 отн.%. Однако, как показано в работе /20/, с этими потерями необходимо считаться в случае ультранизких содержаний металлов платиновой группы. Серебро (вместе с медью) в

виде хлоридного комплекса переходит в раствор и определяется атомно-абсорбционным методом. С помощью инструментального нейтронно-активационного анализа нерастворимых остатков никелевых штейнов Е.Д.Гофманом и др. / 18 / разработана методика определения всех металлов платиновой группы в пробах большого размера. Достигнутые при этом пределы обнаружения, возможны лишь при использовании особо чистой окиси никеля, с концентрацией благородных металлов, не превышающей величины (ppb): родий - 1, палладий - 5-50, платина - 5, иридий - 0,1, рутений - 3, осмий - 2 и золото - 0,1.

В настоящей статье с небольшими изменениями использована упомянутая методика Е.Д.Гофмана и др. / 18 /. В зависимости от окончания 1,0 и 20,0 г тонко измельченного никелевого штейна разлагали в 20-500 мл концентрированной HCl. При этом благородные металлы и серебро практически полностью переходят в раствор, а в нерастворимом остатке концентрируются золото и металлы платиновой группы.

Раствор фильтровали под вакуумом через два сложенных вместе фильтра (белая и синяя лента), осадок и фильтры промывали 50-500 мл воды до удаления следов Ni и Cl, фильтры с осадком высушивали и озоляли при 550°C. Объем фильтрата измеряли и в аликвотной части определяли серебро атомно-абсорбционным методом.

Кислотное вскрытие в открытой системе и автоклаве, экстракция или сорбция. Экстракционное концентрирование с последующим атомно-эмиссионным, нейтронно-активационным, атомно-абсорбционным окончанием позволяет определять благородные элементы с пределами обнаружения до  $10^{-7}$  % благодаря избирательному извлечению отдельных элементов с высокой степенью относительного концентрирования.

В случае группового извлечения элементов в последнее время массовое распространение получили сорбционные методы, благодаря их простоте и технологичности, что особенно важно при проведении массовых анализов / 10 /. Особенно перспективны комплексобразующие сорбенты, которые характеризуются высокой селективностью, хорошими кинетическими свойствами, разнообразием полимерных матриц и комплексобразующих групп / 11 /. При анализе бедных продуктов возможно и двухступенчатое концентрирование, на-

пример, сочетание пробирной плавки с экстракцией или сорбцией, двух сорбционных стадий и т.д.

В качестве экстрагентов используются алкиланилины, сульфиды нефти, третичные амины, органически замещенная тиомочевина, а в сорбционных методах – гетероцепные и хелатообразующие соединения. Последние представляют собой нерастворимые полимерные органические матрицы с введенными в них функциональными группами, которые взаимодействуя с элементами, образуют прочные комплексы. Хорошими кинетическими характеристиками обладают сорбенты на основе пористых гидрофильных матриц и волокнистых материалов, внутрь которых введен тонкодисперсный хелатный сорбент. Весьма перспективен для определения благородных металлов новый класс сорбентов, содержащих донорные атомы азота или серы в полимерной цепи и обладающих большой сорбционной емкостью – полимерный тиоэфир и полимерный третичный амин. Сорбенты изготавливаются в виде порошков, гранул, волокон, фильтров, тканей и т.д. Последующий анализ полученных концентратов проводится путем "сухого" или "мокрого" сжигания в открытой системе.

Наряду с вскрытием проб в открытой системе авторы настоящей работы для сокращения продолжительности процесса подготовки концентратов к анализу и исключения возможных потерь применяли методы разложения в замкнутых системах парами азотной кислоты. Парогазовое разложение проб проводили в аналитическом автоклаве с двухкамерной емкостью М-167 (производство ГИРЕДМЕТ) с последующей сорбцией благородных металлов на сорбенты типа полиоргс, тиоэфир и третичный амин.

#### Методы анализа благородных металлов

Атомно-абсорбционный анализ проб без предварительного пробирного концентрирования описан в статье / 15 /. Измельченные никелевые штейны растворяли в концентрированной  $\text{HCl}$ , отфильтровывали нерастворимый остаток, промывали его 3 М соляной кислотой, фильтры с осадком подсушивали (на воздухе) и озоляли в муфельной печи при  $600-650^{\circ}\text{C}$ . Солянокислый фильтрат выпаривали до влажных солей, растворяли их в 2 М  $\text{HCl}$ , доводили до объема

20 мл, перемешивали и определяли в нем золото и серебро.

Осадок после озоления смешивали с окислительной смесью ( $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{Na}_2\text{CO}_3=4:1$ ) в соотношении 1:5 и спекали при температуре  $480^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. После остывания спек выщелачивали сначала горячей водой, а затем концентрированной соляной кислотой. Содержимое стакана выпаривали до влажных солей и растворяли в минимальном объеме 1 М  $\text{HCl}$  (не более 10 мл). К водной фазе добавляли 1 мл экстрагента (смесь алкиланилина-АА и ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислоты - ДЭГДФК в толуоле; 0,25 М АА + 0,005 М ДЭГДФК) и проводили экстракцию в течение 8-10 мин. После расслаивания фаз в органической определяли Pt, Pd, Rh, Ru на спектрофотометре фирмы **Perkin-Elmer** в графитовом атомизаторе HGA-74 / 15 /. Абсолютные пределы обнаружения составляли следующие величины: платина -  $1 \cdot 10^{-8}$  г; палладий, родий -  $2 \cdot 10^{-9}$  г; рутений -  $2 \cdot 10^{-8}$  г.

Инструментальный нейтронно-активационный анализ нерастворимых остатков никелевых штейнов проводился следующим образом. Озоленный нерастворимый остаток в тигле смачивали 1-2 мл перегнанного этилового спирта и фильтровали под вакуумом с помощью специально сконструированной воронки с отверстием диаметром 5 мм через фильтр "Сынпор". Таким образом, нерастворимый остаток оседал на фильтре в виде пятна диаметром  $\sim 5$  мм, полоску фильтра с пятном заклеивали майларом, вырезали, упаковывали в алюминиевую фольгу и вместе с эталонами облучали на ядерном реакторе тепловыми нейтронами (поток  $(3-5) \cdot 10^{18}$  н/см<sup>2</sup>). Через 5-7 суток образцы переносили в пакетики из полиэтилена и измеряли гамма-активность радионуклидов:  $^{198}\text{Au}$  ( $E_\gamma = 411,8$  кэВ,  $T_{1/2} = 65$  ч),  $^{199}\text{Au}$  ( $E_\gamma = 159$  кэВ,  $T_{1/2} = 3,5$  суток),  $^{191}\text{Os}$  ( $E_\gamma = 129,4$  кэВ,  $T_{1/2} = 14,6$  суток),  $^{192}\text{Ir}$  ( $E_\gamma = 295,9; 308; 316,5; 468$  кэВ,  $T_{1/2} = 75$  дней);  $^{103}\text{Ru}$  ( $E_\gamma = 497,9$  кэВ,  $T_{1/2} = 39,4$  дней) и соответствующих эталонов на анализаторе ЛР 4900В с германий-литиевым детектором ДГДК-32А.

Для определения палладия и платины образцы облучали в мокром канале ядерного реактора потоком не менее  $3 \cdot 10^{17}$  н/см<sup>2</sup>. К измерениям приступали через 10 ч после облучения. Палладий определяли по  $^{109}\text{Pd}$ , который в результате бета-распада ( $T_{1/2} =$

$=13,5$  ч,  $E_{\gamma} = 1,03$  мэВ, 99,97 %) превращается в  $^{109}\text{Ag}$ . Рентгеновское излучение серебра (22 кэВ) регистрировали планарным детектором из сверхчистого германия типа БСРХ-50 (разрешение 170 эВ по линии 5,9 кэВ), а также использовали фотопик 87,7 кэВ. Платину определяли по  $^{197}\text{Pt}$  (77,9 кэВ,  $T_{1/2} = 18$  ч). Пределы обнаружения Pt и Pd  $1 \cdot 10^{-7}$  г, Au, Ir  $1 \cdot 10^{-10}$  г.

Радиохимический нейтронно-активационный анализ заключался в отделении золота и серебра от элементов матрицы. Навеску пробы 0,05-0,25 г вместе с эталонами, содержащими  $2 \cdot 10^{-7}$  г Au и  $2 \cdot 10^{-6}$  г Ag, облучали потоком нейтронов не менее  $3 \cdot 10^{17}$  н/см<sup>2</sup>. Через 3-5 суток после облучения пробы вскрывали, добавляли по 0,5 мг носителей золота и серебра, разлагали в концентрированной фтористоводородной кислоте, сухой остаток растворяли в смеси концентрированных соляной и азотной кислот (3:1) с добавлением 1 мл бромистоводородной кислоты, переводили нитраты в хлориды двух-, трехкратной обработкой влажных солей концентрированной HCl и из 2 N солянокислой среды экстрагировали золото раствором нефтяных сульфидов в толуоле (см. табл. I, п. Г) / 14 /.

В органической фазе измеряли гамма-активность  $^{198}\text{Au}$  на анализаторе ЛР 4900В с кристаллом NaI(Tl) с колодцем. Солянокислый раствор после экстракции Au промывали толуолом от остатка нефтяных сульфидов, серебро экстрагировали раствором ИПМТК (О-изопропил- N -метилтиокарбамин) в толуоле / 6 / и в органической фазе измеряли  $^{110m}\text{Ag}$  ( $T_{1/2} = 255$  дней) по фотопику 657,7 кэВ. Пределы радиохимического обнаружения золота и серебра составляют  $1 \cdot 10^{-11}$  и  $1 \cdot 10^{-9}$  г соответственно.

Рентгенофлуоресцентный метод анализа с применением поляризованного излучения обычных рентгеновских трубок и характеристического излучения вторичной мишени для определения легких платиноидов уже описан (см. статью Ю.П. Колмогорова в наст. сборнике). Более широкие возможности анализа металлов платиновой группы открываются с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) на станции элементного анализа на базе накопителя ВЭПП-3 в Институте ядерной физики СО АН СССР / 4 /. К сожалению, пределы обнаружения легких платиноидов непосредственно в пробах горных пород и руд не превышают 0,1 г/т. В связи с этим для повышения представительности и чувствительности рассматриваемых методов применяются различные способы предварительного концентрирования.

Один из них заключается в автоклавном вскрытии проб, сорбции платиноидов на тиоэфир и определении их с помощью РФА методом.

Весьма перспективным оказалось также использованное авторами сочетание пробирного концентрирования благородных металлов на никелевый штейн и РФА СИ. Пределы обнаружения последнего в нерастворимых остатках никелевого штейна, нанесенных согласно описанной выше методики на ядерный фильтр типа "Сынпор" в виде пятна диаметром  $\sim 5$  мм, достигают 1 мг/т. При этом энергия возбуждения  $K_{\alpha}$  линии легких платиноидов устанавливалась порядка 28 кэВ, оптимальность которой обусловлена тем, что спад комптоновского рассеяния не мешает определению палладия и обеспечивает достаточно высокое сечение поглощения для рутения и родия.

Нестабильность пучка СИ при анализе нормировалась интенсивностью аналитических пиков относительно интенсивности комптоновского рассеяния (метод стандарт-фон). Содержания платиноидов определялись по образцам сравнения, изготовленным путем нанесения растворов с определенными концентрациями анализируемых элементов в виде пятна диаметром  $\sim 5$  мм на фильтр типа "Сынпор".

#### Лазерно-спектральные и эмиссионно-спектральные методы

Разработанная авторами методика количественного определения золота, палладия, платины и родия в сульфидных рудах с использованием лазерного микроанализа пробирных серебряных корольков заключается в следующем. Полностью купелированные серебряные корольки, полученные согласно стандартной методике / 12, 13 /, исследовались на лазерном микроанализаторе ЛМА-1 (К. Цейсс, ГДР), снабженном рубиновым резонатором и модулятором добротности. Параметры установки (напряжение импульсной лампы накачки 1,9 кВ, емкость конденсаторных батарей 508 мкФ, индуктивности 127 мкГн, энергия генерации 1,2 Дж) обеспечивали получение одиночного кратера диаметром и глубиной 100-150 мкм. Средний объем испаренного вещества составлял 50 мкг. Выброшенное под воздействием лазерного излучения анализируемое вещество в виде пара и аэрозолей довозбуждается в искро-дуговом источнике при напряжении 3,5-4 кВ (емкость разрядных конденса-

торов 2,5 мкФ, индуктивность 125 мкГн). Расстояние между электродами - 1 мм, высота их над поверхностью образца - 0,3-0,8 мм. Используемый режим модулированной добротности улучшает испарение вещества, оптимизирует условия возбуждения паров в микроплазме лазера и обеспечивает более резкие и интенсивные спектральные линии.

Для охвата всей ультрафиолетовой области спектры регистрировались на спектрографе средней дисперсии (фотопластинки тип П, чувствительность 15 ед. ГОСТ, ширина щели спектрографа - 30 мкм). Исследуемые корольки и стандартные образцы ЦХЛ Норильского ГМК закреплялись с помощью клея на пластинках из оргстекла.

Исследования оптимальных условий испарения вещества и регистрации спектров позволили взять за основу метод резкой фокусировки лазерного излучения и регистрации на один и тот же спектр двух модулированных лазерных импульсов в разных участках поверхности королька, что обеспечивало почти двукратное почернение спектральных линий благородных металлов без существенного повышения фона.

Погрешности повторных определений концентраций изученных благородных металлов в СОП ЦХЛ Норильского ГМК приведены в табл. 2.

Пределы обнаружения палладия и платины лазерно-спектральным методом с пробирным концентрированием на серебряный корольек составляют свыше 10 мг/т, что сопоставимо с традиционным эмиссионно-спектральным методом / 12 /.

В отличие от последнего, однако, анализируемые ядерно-спектральным методом на палладий, платину и родий серебряные корольки не уничтожаются, могут быть использованы для гравиметрического пробирного определения серебра и золота и не требуют введения дополнительного серебра (от 50 до 200 мг на пробу), необходимого для пробирно-спектрального анализа.

Кинетический метод использован для определения субмикrogramмовых количеств осмия и рутения в нерастворимых остатках никелевых штейнов. Последние сплавлялись с пероксидом натрия при 720<sup>0</sup>С. Затем, окисляя осмий до тетраоксида, удаляли его из пробы путем растворения плава с бихроматом калия в серной кислоте при нагревании и поглощении OsO<sub>4</sub> в охлажденном 0,1 М растворе

Таблица 2

Абсолютные значения погрешностей определения концентраций благородных металлов (%) при доверительной вероятности 0,95

Номер СОП	Содержания элементов в серебряных сплавах, вес. %			
	Платина	Палладий	Родий	Золото
1	0,004±0,001	0,005±0,001	-	-
2	0,009±0,001	0,010±0,001	-	0,001±0,0001
3	0,029±0,003	0,029±0,003	0,0028±0,0003	0,0029±0,0003
4	0,09±0,01	0,10±0,01	0,009±0,002	0,010±0,001
5	0,29±0,03	0,30±0,01	0,028±0,003	0,030±0,003

уксусной кислоты. Содержания  $\text{Os}$  определяли кинетическим методом по каталитическому действию  $\text{Os}$  в окислительно-восстановительной реакции арсенита натрия и иодата калия. Эта реакция протекает с индукционным переходом, длительность которого зависит от следовых количеств  $\text{Os}$ -катализатора. По диффузному току восстановления I амперометрическим методом измеряют индукционный период. Содержание  $\text{Os}$  рассчитывают по градуировочному графику, предел обнаружения  $1 \cdot 10^{-10}$  г.

Кинетический метод определения рутения основан на каталитическом действии рутения на скорость реакции окисления красителя тропеолина OO периодатом калия в солянокислой среде. Пробу сплавляют с пероксидом натрия, причем количество  $\text{Na}$  должно быть таким, чтобы в 25 мл пробы, содержащей рутений, было не более 0,06 г  $\text{Na}$ , поскольку  $\text{Na}$  ускоряет реакцию окисления тропеолина OO с периодатом K (так же, как и  $\text{Ru}$ ). Уменьшение оптической плотности раствора, пропорциональное содержанию рутения, регистрируется спектрофотометрически. Предел обнаружения  $1 \cdot 10^{-10}$  г.

Пробирный анализ серебра и золота с гравиметрическим окончанием детально описан в литературе / 13 /. Для навесок массой 100 г пределы обнаружения серебра и золота составляют около 100 мг/г.

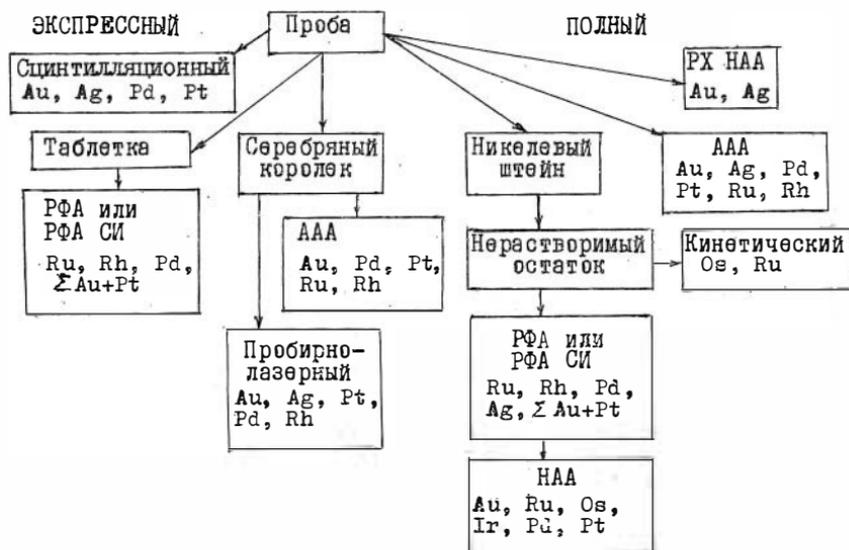
## Рациональное сочетание различных методов анализа благородных металлов

Наряду с рассмотренными выше по сути, монометодами анализа благородных металлов, составной частью которых являются различные варианты концентрирования и аналитических окончаний, возможны также параллельные и последовательные комбинации полиметодов. Параллельное дублирование последних необходимо для внутреннего контроля точности анализов элементов независимыми методами. Последовательный анализ кроме контрольных функций необходим и для пополнения списка определяемых элементов, с применением разрешающей способности того или иного метода анализа. Рассмотрим некоторые варианты комбинирования экспрессных и полных методов анализа, используемых в практике геохимических исследований (табл. 3).

Экспрессные методы анализа, как отмечалось выше, предназначены для предварительной разбраковки проб с помощью приближенных или количественных методов на ограниченный список элементов. В том случае, если необходимо дифференцировать пробы с содержанием больше или меньше 1 г/т, достаточной экспрессностью обладают РФА методы с применением поляризованного излучения обычных рентгеновских трубок с охлаждаемым или неохлаждаемым анодом (см. статью Ю.П.Колмогорова в наст. сборнике). Примерно на порядок возможно повышение предела обнаружения легких платиноидов с использованием синхротронного излучения в РФА методах. Этим требованиям удовлетворяет также сцинтилляционный метод определения золота и некоторых платиноидов, разработанный в Институте геохимии СО АН СССР.

В том случае, если необходим чувствительный и представительный анализ ограниченного списка благородных металлов, то необходимо предварительное концентрирование пробирным или иным способом с последующим анализом полученных концентратов спектральными или РФА методами. Одним из перспективных является описанный выше пробирно-лазерный метод, сочетающий достоинства классического пробирного и микрозондово-лазерного анализов без полного разрушения серебряных корольков. Рекоменгуемый ВИМСом пробирно-спектральный метод / I2 / обладает сопоставимой чувствительностью и экспрессностью, однако относится к числу деструк-

## Рациональные сочетания методов анализа благородных металлов



Примечание. Условные обозначения методов анализа см. в табл. I. Ориентировочные трудозатраты полного анализа благородных металлов составляют 40–45 человеко-дней на 25 проб. Концентрирование на никелевый штейн использовалось в случае повышенных содержаний благородных металлов. При низких (субкларковых) содержаниях применялось автоклавное вскрытие проб с последующей сорбцией на полиоргс.

тивных и требует дополнительного введения 0,2 г серебра на каждую пробу.

Полный количественный анализ благородных металлов необходим для тонких геохимических исследований горных пород, руд и минералов. Один из предлагаемых авторами вариантов последовательного комбинирования методов состоит в определении рутения, родия и палладия и суммы золота с платиной в нерастворимых ос-

татах никелевых штейнов РФА или РФА СИ, последующего облучения их тепловыми нейтронами и ИНАА золота, палладия, платины, рутения, осмия и иридия. В качестве параллельных дублирующих методов использовались атомно-абсорбционный анализ проб, фильтратов и нерастворимых остатков никелевых штейнов на серебро, палладий, платину, золото, рутений, родий; нейтронно-активационный с радиохимическим разделением на золото и серебро; кинетический - на осмий и рутений (см. табл. I).

\* \* \*

1. В качестве экспрессных методов, необходимых в практике геохимических исследований для предварительной разбраковки проб, приближенного или количественного анализа на отдельные благородные металлы, могут быть использованы РФА, РФА СИ, сцинтилляционный, комбинированные - пробирно-спектральный, пробирно-атомно-абсорбционный и другие.

2. С целью количественного определения всех благородных металлов в тщательно отобранных геологически представительных пробах необходимо рациональное сочетание различных способов предварительного концентрирования (пробирного, экстракционного, сорбционного) с инструментальным и радиохимическим нейтронно-активационным, атомно-абсорбционным, РФА, РФА СИ, кинетическим и другими. В частности, авторами обоснована эффективность применения РФА и РФА СИ нерастворимых остатков никелевых штейнов на легкие платиноиды (Rh, Pd, Ru), последующего их облучения тепловыми нейтронами и инструментального нейтронно-активационного анализа золота и металлов платиновой группы. Параллельную информацию можно получить с помощью атомно-абсорбционного (Ag- в фильтрате, Au, Pt, Pd, Rh и Ru - в н.о. Ni- штейнов) и кинетического методов (Os, Ru- в н.о. никелевых штейнов).

#### Литература

1. Аналитическая химия платиновых металлов/ Гинзбург С.И., Езерская Е.А., Прокофьева И.В. и др. М.: Наука, 1972. 614 с.
2. Аношин Г.Н., Пережогин Г.А., Мельникова Р.Д. О некото-

рых методических вопросах применения радиоактивационного анализа к изучению геохимии золота// Анализ и технология благородных металлов. М., 1971. С. 295-297.

3. Артемьев О.И., Степанов В.М. Пробырная плавка как метод концентрирования// Вторая Всесоюзная конференция по методам концентрирования в аналитической химии. М., 1977. С. 160-161.

4. Барышев В.Б., Колмогоров Ю.П., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием синхротронного излучения// ЖАХ, 1986. Вып.3. С. 389-401.

5. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. М.: Мир, 1969. Т.1. 297 с.; т.П. 310 с.

6. Валл Г.А., Поддубная Л.П., Ванифатовна Н.Г. и др. Атомно-абсорбционное и спектральное определение серебра в геологических объектах после экстракции О-изопропил-N-метил-тиокарбаминном// Методы выделения и определения благородных элементов. М., 1981. С. 98-100.

7. Гинзбург С.И. Определение микрограммовых количеств платиновых металлов в природных и промышленных продуктах (литературный обзор)// Анализ и технология благородных металлов. М., 1971. С. 3-7.

8. Золотов Ю.А. Концентрирование при определении микроэлементов// Вторая Всесоюзная конференция по методам концентрирования в аналитической химии. М., 1977. С. 3-4.

9. Кузнецов А.П., Макаров Д.Ф., Кукушкин Ю.Н. Пробырно-химическое концентрирование благородных металлов с использованием никелевого штейна в качестве коллектора// Там же. С. 164-165.

10. Мясоведова Г.В., Малофеева Г.И. Сорбционные методы концентрирования благородных металлов// ЖАХ. 1979. Вып.8. С. 1626-1636.

11. Мясоведова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 173 с.

12. Пробырно-спектральное определение платины, палладия, родия и золота в сульфидных медно-никелевых рудах. М.: ВИМС, 1980. 21 с.

13. Пробырвание и анализ благородных металлов. М.: Металлургия, 1978. 400 с.

14. Торгов В.Г., Гильберт Э.Н., Юделевич И.Г., Михайлов В.А. Экстракционные методы концентрирования органическими суль-

фидами в аналитической химии золота, серебра и палладия// Вторая Всесоюзная конференция по методам концентрирования в аналитической химии. М., 1977. С. 21-23.

15. Юхин Ю.М., Удалова Т.А., Цимбалист В.Г. Беспламенное атомно-абсорбционное определение благородных металлов с предварительной экстракцией смесью ди-2-этилгексилдифосфорной кислоты и н-октил-анилина// ЖАХ. 1985. Т. II, вып. 5, С. 850.

16. Crocket J.H., Cabri L.J. Analytical methods for the platinum-group elements// Platinum-group elements: mineralogy, geology, recovery. Canadian Inst. of mining and metallurgy. Montreal, Quebec, 1981. P. 71-81.

17. Haffty J. Determination of the precious metals in the U.S. Geological Survey// The Second International Seminar on Sampling and Assaying of Precious Metals. San Francisco, 1980. P. 106-119.

18. Hoffman E.L., Naldrett A.J., Van Loon J.C. et al. The determination of all the platinum group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulphide fire-assay technique on large samples// Analytica Chimica Acta. 1978. Vol. 102, P. 157-166.

19. Robert R.V.D., Van Wyk E., Steele T.W. The effects of various matrix elements on the efficiency of the fire-assay procedures using nickel sulphide as the collector// National Institute of Metallurgy. Johannesburg, Report 1705, 1975.

20. Shasali I., Van't Dack L. and Gijbels R. Determination of precious metals in ores and rocks by thermal neutron activation-spectrometry after preconcentration by nickel sulphide fire-assay and coprecipitation with tellurium// Analytica Chimica Acta. 1987. Vol. 196. P. 49-58.

21. Turkstra J., Pretorius P.J. and W.J. de Wet. Nondestructive Determination of Platinum Metals in Ores, Matte and Lead Assay Beads by Reactor Activation Analysis and High Resolution Gamma Spectrometry// Anal. Chem., 1975. Vol. 42, N 8. P. 835.

Б.С.Вахтин, В.С.Иванов, Г.А.Кузнецов, И.К.Кузнецова,  
Л.Б.Пашкова

## ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ РУБИДИЯ В СЫННЫРИТАХ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В последнее время повысился интерес к синныритам - ультра-калийевым алюмосиликатным породам, встречающимся на территории Бурятии, Якутии и Читинской области. Эти породы более чем на 90 % состоят из окислов калия, алюминия и кремния и являются потенциальным сырьем на некоторые из этих элементов. Представляет интерес при их комплексной переработке определение элементов, содержащихся в малых количествах - рубидия, стронция, цезия и др.

В ходе исследований по программе "Сибирь" нами была создана установка, а также разработана и аттестована в ВИМСе в ранге отраслевой методика ядерно-физического анализа синныритов на калий, алюминий, кремний и натрий / I /. Одна из следующих задач - определение элементов-примесей: рубидия, стронция и др. Они могут быть определены пламенно-фотометрическим, атомно-абсорбционным, рентгеноспектральными методами, но наиболее просто реализуемым является метод РРА, основанный на использовании изотопных источников рентгеновского излучения. В качестве образцов сравнения при проведении РРА применяют или СО горных пород, или пробы с исследуемого участка (региона) с точно установленными содержаниями этих элементов по какой-либо аттестованной методике.

Настоящая работа преследует цель - сопоставить результаты определения рубидия, полученные при эталонировке с использованием различных образцов сравнения (СО, пробы пород), с данными анализов этих проб по аттестованной методике; определить основные метрологические параметры и сделать вывод, какие варианты эталонировки допустимы.

Работа проводилась с пробами Сынныйского (ПГО "Бурятгеология") и Сакунского (ПГО "Читагеология") массивов. Применяемая установка включала полупроводниковый кремний-литиевый детектор типа "Ortec" или БДРК-1/4-25 с энергетическим разрешением соответственно 160 и 360 эВ на линии 5,9 кэВ, спектрометр "Лангур", амплитудный анализатор импульсов NTA-1024 в комплексе с

ЭВМ 666/В (производство ВНР). Источником возбуждения служил кадмий-109 активностью  $6 \cdot 10^8$  Бк.

Энергетическая калибровка спектрометрического тракта осуществлялась с помощью образца, состоящего из смеси окислов марганца, цинка, селена, стронция и молибдена. Характеристическое излучение этих элементов равномерно представляет диапазон энергий от 6 до 20 кэВ. Для обработки результатов калибровки использовался пакет программ, включающий программы поисков фотопиков, подсчета их площадей и погрешностей в определении.

Образцами сравнения для количественных определений рубидия служили в одном случае СО горных пород - СНС-2, СТ-2, СА-1, СИ-1 (сведения об аттестованных содержаниях некоторых элементов в этих СО приводятся в табл. 1), а в других - пробы сыныритов (от 5 до 15 проб), проанализированные химическим методом (ХА) и представляющие диапазон содержаний рубидия от 0,02 до 0,12 %. В качестве аналитической использовалась линия К-альфа-серии рубидия 13,3 кэВ. Обработка результатов эталонировки проводилась с использованием метода спектральных отношений и уравнения связи. Расчет проводился на ЭВМ "Электроника ДЗ-28".

Типичный спектр характеристического рентгеновского излучения пробы сынырита (источник - кадмий-109) приводится на рисунке, где видно, что матрица пробы довольно проста: на спектре проявляются только линии железа (К-серия), рубидия и стронция (К-альфа- и К-бета-серии). Естественно, что железо и стронций должны оказывать какое-то влияние на результаты ПРА рубидия. Однако содержание железа в сыныритах редко превышает 1-2 %, да и условия возбуждения железа от источника кадмий-109 не очень благоприятные. Поэтому есть смысл установить, насколько это влияние существенное. Что касается стронция, то его линии близки к линиям рубидия, содержания этих элементов примерно одного порядка и поэтому влияние его учитывать необходимо. В связи с этим расчет эталонировочных коэффициентов проводился как с учетом взаимовлияния трех элементов (рубидия, стронция и железа), так и двух - рубидия и стронция. В результате получены следующие формулы для расчета содержаний рубидия (табл. 2).

Коэффициенты всех формул близки по значениям, т.е. надо полагать, что и значения содержаний рубидия, рассчитанные по ним, также будут примерно одинаковы.

Таблица I

Аттестованные содержания некоторых элементов в стандартных образцах горных пород

Название образца	Содержание, %				
	Rb	Str	Cs	Ba	Fe
СИ-1 (известняк доломитизированный)	0,0013	0,0094	Не ат.	Не ат.	0,47
СА-1 (алевролит)	0,012	0,017	0,00063	0,10	7,2
СТ-2 (гранит аляскитовый)	0,015	0,037	0,00028	0,19	2,30
СНС-2 (нефелиновый сиенит)	0,017	0,19	Не ат.	0,13	4,79

Примечание. Не ат. - содержание элемента не аттестовано.

Эти формулы применялись для расчета содержаний рубидия в пробах синныритов, и при обработке результатов мы руководствовались рекомендациями ОСТА / 2 /, а также его терминологией и обозначениями. Из-за ограниченного количества проб оценка проводилась по наиболее представленным пробам классам содержаний рубидия.

При обработке результатов измерений нами определялись следующие метрологические параметры:

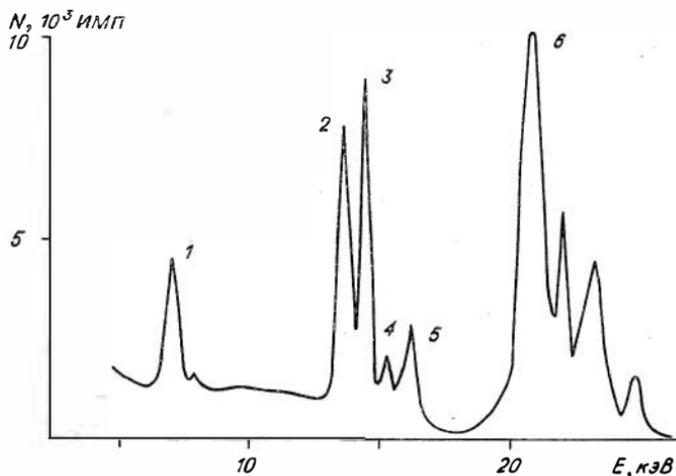
- средняя квадратическая погрешность разности между результатами РРА и ХА

$$\tilde{\sigma}_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{K - 1}} \quad (1)$$

где  $d_i$  - отклонение между результатами РРА и ХА;  $\bar{d}$  - среднее отклонение; K - количество проб;

- относительное среднее квадратическое отклонение разности между РРА и ХА

$$\tilde{\sigma}_{d,r} = \frac{\tilde{\sigma}_d \cdot 100}{C_{ХА}} \quad (2)$$



Спектр характеристического излучения пробы сынного рита:

1 - К-альфа-серия железа; 2 - К-альфа-серия рубидия; 3 - К-альфа-серия стронция; 4 - К-бета-серия рубидия; 5 - К-бета-серия стронция; 6 - когерентное рассеянное излучение

где  $\bar{C}_{\text{ха}}$  - среднее содержание определяемого элемента в пробах по данным ХА, %;

- относительное среднее квадратическое отклонение методики ПРА

$$\sigma_{\Sigma, r} = \sqrt{\frac{\sigma^2 d_r}{2}}, \quad (3)$$

а также значимость систематической составляющей

$$d_r = \frac{d \cdot 100}{C_{\text{ха}}} \quad (4)$$

по критерию "ничтожной погрешности"

$$\frac{d_r}{\sigma_{d, r}} \leq \frac{1}{3} \quad (5)$$

Таблица 2

Формулы для расчета содержаний рубидия, полученные по эталонировке различными образцами сравнения

Ф о р м у л а	Количество образцов	Образцы сравнения	Учет взаимовлияния элементов
$0,17 \cdot \eta_1 + 0,0008 \cdot \eta_2 + 0,001 \cdot \eta_3$	4	Стандартные образцы	Железо, стронций
$0,19 \cdot \eta_1 - 0,018 \cdot \eta_2 + 0,07 \cdot \eta_3 - 0,02$	5	Пробы Сыктывдинского массива	Железо, стронций
$0,16 \cdot \eta_1 - 0,005 \cdot \eta_2 + 0,008 \cdot \eta_3$	12	- " -	Железо, стронций
$0,20 \cdot \eta_1 + 0,007 \cdot \eta_2 - 0,028$	12	- " -	Стронций
$0,17 \cdot \eta_1 + 0,001 \cdot \eta_2 + 0,02$	15	Пробы Сакунского массива	Стронций

Примечание.  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  и  $\eta_3$  - соответственно отношения площадей аналитических фотопиков рубидия, стронция и железа к площади пика рассеянного когерентного излучения.

- запас точности  $Z \equiv \frac{\delta_{D,r}}{\delta_{\Sigma,r}}$ , (6)

где  $\delta_{D,r}$  - допустимое относительное среднее квадратическое отклонение для данного класса содержаний;

- среднее квадратическое отклонение случайной погрешности, характеризующее воспроизводимость методики ПРА

$$\tilde{\sigma}_{\text{вг}} = \sqrt{\frac{d_k^2}{2 \cdot K}}, \quad (7)$$

- относительное среднее квадратическое отклонение этой погрешности

$$\tilde{\sigma}_{\text{вг},r} = \frac{\tilde{\sigma}_{\text{вг}} \cdot 100}{\bar{C}_{\text{инт}}}, \quad (8)$$

здесь  $\bar{C}_{\text{инт}}$  - содержание определяемого элемента в середине интервала, %;

- относительное среднее квадратическое отклонение, характеризующее избирательность методики

$$\tilde{\sigma}_{c,r} = \sqrt{\tilde{\sigma}_{\Sigma,r}^2 - \tilde{\sigma}_{\text{вГ},r}^2} \quad (9)$$

Для сынырских проб сопоставления проводились по двум классам содержаний - 0,05-0,099 и 0,1-0,19 %  $\text{Rb}_2\text{O}$  (не менее, чем по 15 пробам на каждый класс), для сакунских - по 30 пробам, 25 из которых относятся к классу 0,05-0,099 %. Основные метрологические параметры методики РРА приведены в табл. 3, анализируя которую, можно сделать следующие выводы:

- при использовании в качестве образцов сравнения четырех СО горных пород получены удовлетворительные параметры для класса содержаний 0,1-0,19 %; для класса содержаний 0,05-0,099 % систематическая погрешность имеет величину 0,43 (при допуске 0,33). Вероятно, здесь сказалось некоторое несоответствие матриц СО и проб; содержания железа в СО лежит в пределах 0,4-5 %, в пробах - до 1-2 %,

- удовлетворительные результаты получены при использовании в качестве образцов сравнения проб сыныритов с известными данными ХА (от 5 до 15 проб). Как видно из табл. 3, количественные определения рубидия можно проводить без учета влияния железа; учет влияния на результаты РРА рубидия только одного стронция не приводит к снижению точности.

Оценивалась также возможность определения рубидия с использованием одного СО в качестве образца сравнения. Наиболее близкими по составу к сыныритам являются СНС-2 и СА-1 (табл. 4). Содержания рубидия в этом случае определялись путем сравнения величин  $\eta_1$ , полученных для анализируемой пробы и для СО. Сопоставления результатов РРА и ХА по тем же пробам сыныритов показали, что в обоих случаях наблюдается систематическое завышение результатов РРА. Так, значение  $d_r / \sigma_{D,r}$  для СНС-2 равно 1,3, для СА-1 - 1,1 (при допуске не более 0,33), что также можно объяснить влиянием матрицы.

Таким образом, при определении рубидия в сыныритах методом РРА в качестве образцов сравнения целесообразно использовать пробы сыныритов, проанализированные химическим или каким-либо другим аттестованным методом (не менее 5-6 проб), и достаточно учитывать влияние на результаты РРА только стронция.

Таблица 3

Основные метрологические параметры методики РРА сынныритов

Эталонировка	Класс содержания $Rb_2O$ , %	П а р а м е т р ы				
		$\hat{\sigma}_{d,r}$	$\hat{\sigma}_{\Sigma,r}$	z	$\hat{\sigma}_{вт,r}$	$\frac{\bar{d}_r}{\hat{\sigma}_{D,r}}$
По четырем СО	0,05-0,099	10,0	7,1	2,9	2,5	0,43
	0,10-0,19	10,9	7,7	2,3	2,5	0,28
По пяти пробам (Сн)	0,05-0,099	11,3	8,8	2,6	3,2	0,21
	0,10-0,19	12,8	9,1	2,0	3,1	0,22
По шести пробам (Сн)	0,05-0,099	11,1	7,9	2,6	3,9	0,33
	0,10-0,19	13,1	9,3	1,9	2,9	0,28
По 12 пробам (Сн), учет 3-х элементов	0,05-0,099	9,6	6,8	3,1	2,9	0,06
	0,10-0,19	10,7	7,6	2,9	1,5	0,16
По 12 пробам (Сн), учет 2-х элементов	0,05-0,099	11,1	7,8	2,3	3,7	0,28
	0,10-0,19	11,5	8,2	2,2	2,2	0,32
По 15 пробам (Ск)	0,05-0,099	9,4	6,7	3,1	4,1	0,05

Примечание. Сн и Ск - соответственно пробы Сынырского и Сакунского массивов.

Таблица 4

Сведения о содержании некоторых элементов в СО и в сынныритах

Элемент, окисел, %	Аттестованные содержания, %		Среднее содержание, %
	СНС-2	СА-1	Сыннырит
$Al_2O_3$	20,92	18,2	18-22
$SiO_2$	53,57	60,6	55-57
$K_2O$	5,91	3,45	15-19
$Fe_2O_3$	4,79	7,2	0,5-1,0
Rb	0,017	0,012	0,05-0,08
Sr	0,19	0,017	0,07-0,1

## Литература

1. Вахтин Б.С., Иванов В.С., Кузнецов Г.А. и др. Гамма-спектрометрический и нейтронно-активационный анализ сыньиритов на основные компоненты// Геология и геофизика. 1985. № 10. С. 117-121.

2. Отраслевой стандарт. Управление качеством аналитической работы. Порядок и содержание работы по аттестации методик количественного анализа минерального сырья. М.: ВИМС, 1982. 79 с.

В.А.Красноперов, В.И.Кирдяшкин

### РАЦИОНАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ЯДЕРНО-ГЕОФИЗИЧЕСКОГО ОПРОБОВАНИЯ БАРИТОВЫХ РУД В СКВАЖИНАХ

За последние годы выросла потребность в барите как утяжелителе растворов при бурении на нефть и газ. Это привело к интенсификации разведки на барий и предопределило применение оперативных ядерно-физических методов для уточнения глубин, мощностей и содержаний в интервалах с пониженным выходом керна; определения технологических типов и объемной массы, а также литологического расчленения геологических сред при построении подсчетных разрезов / 3 /.

Для решения вышеуказанных задач авторами создана рациональная геолого-геофизическая методика опробования баритовых руд в скважинах на основе применения РПК, СНАК и НК-НТ.

Работа выполнена в барит-полиметаллической провинции СССР. Объект залегает в сильно дислоцированных карбонатно-терригенных породах; руды преимущественно монобаритовые двух технологических типов - массивные и полосчатые. Бортовое содержание - 15 % сернистого бария при минимальной мощности зоны 3 м. Борт забалансовых руд - 10 %. Подсчет запасов верхних горизонтов осуществлен по скважинам (158 шт, средняя глубина 300 м, средний выход керна 67,5 %).

РПК на барий выполнен практически во всех скважинах. По-

верхность участка также охарактеризована канавами и шурфами. При проведении РПК регистрировалась К-серия бария ( $E = 32$  кэВ), возбужденная радиоуклидом кобальт-57 активностью 333 МБк ( $E = 123$  кэВ). Диапазоны регистрируемых энергий: 29,0-36,3, 72,0-79,2 и 88,0-95,2 кэВ. Энергетическая шкала автоматически стабилизировалась по пику источника (123 кэВ). Скорость каротажа - 100 м/ч, постоянная времени  $\tau = 2$  с. Масштабы записи: 1:500 по всему стволу и 1:50 при детализации рудных интервалов. Запись в каналах 72,0-79,2 кэВ выполнялась для контроля наличия свинца в рудных интервалах (более 0,3 %). Измерения выполнены спаренными СГСД-2 со снарядом специальной конструкции на каротажной станции СК-1-74 с кабелем КРК-2. Детектор - кристалл иодистого цетрия, активированного таллием, размером 10x10 мм в геометрии коллимированных пучков. Разрешение по линии бария 38 %.

Для перевода показаний РПК в содержания служило уравнение регрессии:

$$C = 38,6 \cdot \eta - 0,63 \quad (1)$$

$$r = 0,99, \quad (2)$$

где  $C$  - содержание барита;  $\eta$  - отношение интенсивностей в первом и третьем каналах спектрометра,  $r$  - коэффициент корреляции.

В качестве эталонов использовались валовые пробы шурфов через опробование бороздой следов скважин в стенках последних (184 п.м.\*).

Сходимость РПК по содержанию составила для балансовых руд 3,7-5,2 отн.%, для забалансовых - 7,5 %; воспроизводимость при контрольном каротаже - соответственно 9,5-12,0 и 14 % при среднем единичном интервале сравнения 0,85 п.м. . Через РПК, приведенный к бороздovому опробованию, оценены потери серноокислого бария за счет избирательного истирания: при выходе керна от 60 до 90 % они составили от 10-15 до 3-5 %.

Разработан способ учета микрокаверн (до 12 мм) в сухих скважинах по отраженному излучению кобальта-57 и в обводненных скважинах (до 7 мм) по отраженному излучению кадмия-109 в процессе проведения ГГК однократного рассеяния для расчленения разрезов.

Характер диаграмм РПК (по степени их изрезанности) дает

---

\* п.м. - погонная длина в м.

оперативную информацию по разделению руд на два технологических типа (массивные и полосчатые) непосредственно в естественном залегании при подсчете запасов и может служить основой безотходных технологий при обработке.

Показана принципиальная возможность определения бария в скважинах с нарушенным диаметром из-за наличия карстовых пустот, вывалов, макротрещин в непрерывном режиме записи с применением более глубоинной (до 5 см) и помехоустойчивой методики на быстрых нейтронах - СНАК -  $^{137m}\text{Ba}$  при использовании генератора нейтронов ИГН-6М с выходом  $5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  при частоте 10 Гц (работа выполнена совместно с С.А. Гольженковым, В.А. Сандо, К.И. Якубсоном). Методика основана на использовании ядерной реакции  $^{138}\text{Ba}(n, 2n)^{137m}\text{Ba}$  (порог реакции 8,7 МэВ, сечение 1000-1250 мбарн). Радионуклид  $^{137m}\text{Ba}$  имеет  $E_f = 0,661 \text{ МэВ}$ ,  $T_{1/2} = 2,55 \text{ мин}$ . Длина зонда составляла 1,6 м, скорость каротажа - 56 м/ч, постоянные времени 6 и 12 с. Величина полезного сигнала - 23 имп/мин на 1% барита при интенсивности фона 446 имп/мин (для диаметра скважины 80 мм). Полезный эффект зависит от диаметра скважины и плотности среды. Предел определения на интервал 3 м составляет 1,4%  $\text{BaSO}_4$ . Количественная интерпретация проводилась с использованием нормирования интенсивностей.

Исходными данными для подсчета запасов являются:  $V$  - объем руды в пределах геолого-экономического контура;  $d$  - объемная масса;  $C$  - содержание полезного компонента / 4 /. Поэтому в процессе разведки требуется всесторонний анализ зависимости  $d$  от структуры, текстуры, минерального и вещественного состава руд, степени их изменчивости, трещиноватости, кавернзности и т.п. Особую трудность при определении  $d$  вызывают руды, варьирующие по составу, в том числе баритовые. Для них точность подсчета существенно зависит от правильности и представительности определения  $d$ . Способы оценки  $d$  по малым образцам в лабораторных условиях приводят к систематическому завышению его значений за счет неучета пор и трещин в естественном залегании, что в итоге увеличивает запасы на 10-15%. Способ определения  $d$  путем отбора целиков (порядка  $10 \text{ м}^3$ ) дорог, трудоемок, характеризует типы руд с доступной поверхности и не может быть применен на больших глубинах при отсутствии горных выработок. Ограниченное количество ва-

ловых проб также приводит к систематическим погрешностям в оценке запасов за счет распространения полученных значений на объемы с другими величинами пористости и трещиноватости.

Из геофизических способов определения объемной массы (плотности) в скважинах широко применяется плотностный гамма-гамма каротаж - ГГК-П, который, к сожалению, не дает надежных результатов на рудах с аномально высокими значениями эффективного атомного номера, в том числе на баритах. Помехоустойчивость ГГК-П также снижается при наличии каверн / 1 /.

Авторами предложен геолого-геофизический способ определения объемной массы баритов через минералогическую плотность руды  $\rho_M$  и общее водородосодержание (полный коэффициент пористости  $K_{\Pi}$ ) по данным ННК-НТ:

$$a = \rho_M(I - K_{\Pi}) + K_{\Pi}, \quad (3)$$

Здесь 
$$\rho_M = \frac{100 \cdot \rho_B \rho_0}{100 \cdot \rho_B - (\rho_B - \rho_0) C_B}, \quad (4)$$

где  $\rho_B$  и  $\rho_0$  - соответственно минералогическая плотность баритов и вмещающих пород на месторождении, определенная на образцах способом гидростатического взвешивания с парафинированием;  $C_B$  - содержание барита, вес.%. За рабочие значения приняты  $\rho_0 = 2,8$  и  $\rho_B = 4,7$  (количество образцов соответственно 275 и 31).

Определение  $K_{\Pi}$  осуществлялось по ННК-НТ. Для карбонатно-терригенных пород и собственно баритовых руд величина водородосодержания практически полностью связана с наличием воды в порах и трещинах и определяет их структуру. С увеличением общего водородосодержания величина регистрируемой плотности надтепловых нейтронов уменьшается по закону, близкому к экспоненциальному / 2 /. ННК-НТ выполнялся стандартными приборами РСММ и СГСЛ-2 (диаметр снаряда 48 мм) с регулируемой длиной зонда до 65 см (оптимальная 50 см). Скорость каротажа - 200 м/ч, масштабы записи - 1:200 и 1:50; детектор ЛДНМ размером 18x30 мм, толщина кадмия и плексигласа в фильтре соответственно 0,8 и 5 мм; регистрация в интегральном режиме с амплитудной пороговой отсечкой по гамма-квантам. Источник - полоний - или плутоний-бериллиевый с выходом до  $3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ .

Для стандартизации измерений введен параметр  $P_{\text{ННК}}$ , представ-

ляющий собой отношение интенсивностей, зарегистрированных в скважине и в специальном эталонировочном устройстве с постоянным вещественным составом и влажностью (бак диаметром 65 и высотой 120 см с сухим кварцевым песком).

Методика применима при отсутствии в рудах элементов с аномальными нейтронными свойствами - бора, кадмия, редких земель. Относительные погрешности определения  $\rho_0$  для балансовых руд составили 4 %,  $\rho_0$  - 1,4,  $C_0$  - 3-5 %.

ж ж ж

В результате применения РРК при сдаче запасов одного из месторождений в ГКВ СССР в марте 1986 г были существенно скорректированы глубины и мощности подсечений (42 подсечения). Данные РРК использовались для подсчета геофизических содержаний по подсечениям с низким выходом керна (33 подсечения).

Существенно улучшилось качество геолого-технологического картирования руд по типам (массивные и полосчатые) в подсчетных блоках с использованием диаграмм РРК.

Разработана и испытана методика определения общей массы руд и состава массива вмещающих пород.

В целом сложилась законченная рациональная технология опробования для собственно баритовых руд месторождений, позволяющая существенно уменьшить затраты, перейдя на бурение с нелимитированным выходом керна и определение общей массы и типов руд без преходки горных выработок, не снижая качества подсчета запасов.

#### Литература

1. Арцыбашев В.А. Ядерно-геофизическая разведка: Учебное пособие для вузов. Изд. 2-е. М.: Атомиздат, 1980. 321 с.
2. Кожевников Д.А. Нейтронные характеристики горных пород и их использование в нефтепромысловой геологии. М., 1974. 184 с.
3. Красноперов В.А., Красноперова В.Н., Гринштейн Ю.А. Бескерновая документация скважин при разведке полиметаллов и барита // Разведка и охрана недр. 1984. № 9. С. 26-30.
4. Поиски и разведка месторождений полезных ископаемых. Изд. 2-е. М.: Недра, 1977. 405 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие .....	3
Еобров В.А. Базальт Срединно-Океанического хребта как образец сравнения для нейтронно-активационного анализа на лантаноиды .....	6
Солодухин В.П., Кабирова Г.М. Инструментальное определение некоторых редкоземельных элементов в стандартных образцах горных пород с применением Ge(Li)-детектора планарного типа .....	15
Булнаев А.И. Нейтронно-активационное изучение типохимических особенностей перовскитов щелочных ультраосновных пород массива Африканда .....	19
Шилицын Ю.Г., Ломоносова Е.И., Пяллинг А.О., Цибульчик В.М. Методика выщелачивания редких элементов из продуктов выветривания (с использованием ядерно-физических методов анализа) .....	31
Дарьин А.В. Инструментальная методика определения элементного состава фосфоритов .....	43
Шилицын Ю.Г., Ломоносова Е.И., Шестель С.Т. Оценка ошибки результата единичного измерения в инструментальном нейтронно-активационном анализе .....	50
Вахтин Б.С., Иванов В.С., Кузнецов Г.А., Попова Л.М., Морозов С.И. Исследование влияния крупности зерен и массы пробы на результаты ядерно-физического анализа .....	58
Бочкарев Б.Н. Использование радионуклида Cs-134m в качестве радиоактивной метки при изучении сорбционных свойств материалов на цезий .....	66
Каменский Ю.В., Белых В.В., Руденко О.А. Многоэлементный рентгенорадиометрический анализ при геологических и горных работах .....	69
Колмогоров Ю.П. Применение поляризованного излучения рентгеновской трубки и характеристического излучения вторичной мишени для определения легких платиноидов в геологических объектах .....	79
Лапухов А.С., Колмогоров Ю.П., Мельникова Р.Д., Суворов О.Д., Цимбалист В.Г., Голованова Н.П., Хвостова В.П., Киреев А.Д., Глухова Н.М. Комбинированные методы анализа благородных металлов в геохимических исследованиях .....	92

Вахтин Б.С., Иванов В.С., Кузнецов Г.А., Кузнецова И.К., Пашкова Л.Б. Применение различных образцов сравнения при количественном определении рубидия в сыныритах рентгенорадиометрическим методом .....	108
Краснолёров В.А., Кирдяшкин В.И. Рациональный комплекс ядер- но-геофизического опробования баритовых руд в скважи- нах .....	115

Тема т. план вып. самост. изд. на 1988 г.  
(сборники) поз. 73

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ И РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ  
АНАЛИЗ В ГЕОЛОГИИ

Сборник научных трудов

Ответственные редакторы

Владислав Андреевич Бобров, Юрий Михайлович Пузанков

Утверждено к печати  
Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

Редактор Р.Н. Ильина :

Технический редактор Н.Н.Александрова

---

Подписано к печати 28.12.88. МН 09918.  
Бумага 60x84/16. Печ.л.7,75. Уч.-изд.л.7,0.

Тираж 500. Заказ 96. Цена 50 коп.

---

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

Институт геологии и геофизики СО АН  
СССР высылает наложенным платежом  
следующую литературу.

- Поздний докембрий и ранний палеозой Сибири. Проблемы расчленения и корреляции. Отв. редактор В.В.Хоментовский. Новосибирск, 1984. 50 к.
- Стратиграфия позднего докембрия и раннего палеозоя Сибири. Венд и рифей. Отв. редактор В.В.Хоментовский. Новосибирск, 1985. 65 к.
- Закономерности строения карбонатных галогенных и терригенных формаций. Отв. редактор М.А.Жарков. Новосибирск, 1985. 70 к.
- Микроэлементы как индикаторы геологических процессов. Отв. редактор В.А.Бобров. Новосибирск, 1982. 45 к.
- Геохимия редкоземельных элементов в базитах и гипербазитах. Отв. редактор чл.-кор. АН СССР Г.В.Поляков. Новосибирск, 1985. 45 к.
- Силикатные системы при высоких давлениях. Отв. редактор И.Ю.Малиновский. Новосибирск, 1983. 35 к.
- Интерпретация колебательных спектров минералов. (Анализ внутренних колебаний по методу Халфорда, полный фактор-групповой анализ по методу Багавантама и сопоставление с экспериментально полученными данными). Составитель Д.К.Архипова. Новосибирск, 1984. 25 к.
- Петрохимия. Химизм магматических формаций Сибири. Гл. редактор чл.-кор. АН СССР Г.В.Поляков. Новосибирск, 1984. 65 к.
- Редкоземельные элементы в магматических породах. Отв. редактор В.А.Бобров. Новосибирск, 1988. 70 к.
- Поздний докембрий и ранний палеозой Сибири. Венд и рифей. Отв. редактор В.В.Хоментовский. Новосибирск, 1983. 70 к.
- Пути преобразования речного стока на юге Сибири. Отв. редактор В.А.Николаев. Новосибирск, 1984. 55 к.
- Современная геодинамика литосферы Сибири. Отв. ред. чл.-кор. АН СССР Э.Э.Фотиади. Новосибирск, 1986. 70 к.
- Рудная специализация осадочных формаций Сибири. Отв. редактор Ю.П.Казанский. Новосибирск, 1984. 55 к.
- Физико-химические исследования сульфидных и силикатных систем. Отв. редактор Г.Р.Колонин. Новосибирск, 1984. 70 к.

- Беляев С.Ю. Тектоника Чарской зоны (Восточный Казахстан). Отв. редактор Ч.Б.Борукаев. Новосибирск, 1985. 50 к.
- К изучению продуктов ближнего переотложения каолиновых кор выветривания: Метод. рекомендации. Составитель Б.Л.Щербов. Новосибирск, 1987. 15 к.
- Щербов Б.Л., Солотчина Э.П., Сухоруков Ф.В. Бор в продуктах ближнего переотложения каолиновых кор выветривания. Отв. редактор В.М.Гавшин. Новосибирск, 1985. 60 к.
- Использование глауконита в геохронологии (калий-аргоновая система). Метод. рекомендации. Составитель И.В.Николаева. Новосибирск, 1986. 20 к.
- Квантометрический анализ металлов и сплавов: Метод. разработки. Составители: Н.В.Арнаутов, А.Д.Киреев. Новосибирск, 1986. 50 к.
- Гипербазитовые ассоциации складчатых областей. Вып.4. Минералогия, геохимия. Отв.редактор В.В.Золотухин. Новосибирск, 1987. 65 к.

Заказы направляйте по адресу:

630090, Новосибирск, 90,

Университетский пр.3, ИГиГ СО АН СССР. РИО.