

ЯДЕРНО-  
-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

1502

ЯДЕРНО-  
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

НОВОСИБИРСК · 1976



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

В сборнике также приводятся результаты нейтронных исследований на моделях скважин и скважинах с использованием ампульных источников нейтронов и нейтронных генераторов.

Ответственный редактор  
академик В.А. Кузнецов

Печатается по решению секции минералогии, петрографии, геохимии и эндогенных рудных месторождений Ученого Совета Института геологии и геофизики СО АН СССР

© Институт геологии  
и геофизики СО АН  
СССР, 1976г.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРЕДСТАВИТЕЛЬНОСТИ  
АНАЛИЗА ПОРОД И РУД

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

зом в виду наибольшей однородности именно малых его объектов, лучше контролируемых микроскопически. С этой особенностью геохимической группы задач связана целесообразность их решения на малых навесках, порядка 0,1-10 г, с помощью наиболее чувствительной аппаратуры при обязательном систематическом ее эталонировании на внутренних и внешних, в т.ч. международных стандартах.

Вторая группа задач, назовем ее поисковой, связана с непосредственным выявлением месторождений самых различных полезных ископаемых геохимическими методами. В этом случае объектами исследований служат пробы большого веса, порядка 10-100 г, рыхлых отложений и коренных пород. При поисках нас интересуют разного рода, но чаще всего положительные геохимические аномалии с содержанием искомого элемента в интервале между таковыми в породах-концентраторах и рудах. Породами-концентраторами в данном случае называются те, в которых сконцентрированы наибольшие содержания интересующих поисковых элементов. Для олова, бора, лития, бериллия и тантала, например, концентраторами служат глинистые сланцы и развитые в них гранитоидные массивы, особенно в своих апикальных частях. Для никеля породами-концентраторами служат базиты и гипербазиты. К полям распространения пород-концентраторов в большинстве случаев и приурочиваются рудные месторождения, контролируемые разного рода структурами. Они сопровождаются зонами измененных пород с фиксируемой геохимическим опробованием высокой неравномерностью распределения рудообразующих металлов. Поисковые задачи таким образом сводятся к обнаружению эндо- и экзогенных ореольных зон перераспределения металлов. Методы анализа большого количества проб должны обеспечивать экспрессное полуколичественное определение содержаний искомого элемента и их индикаторных спутников. Для разных элементов интервал интересующих нас в этом случае содержаний варьирует от одного до трех порядков и будучи на столько же выше кларкового уровня обязательно должен учитываться при выборе метода анализа.

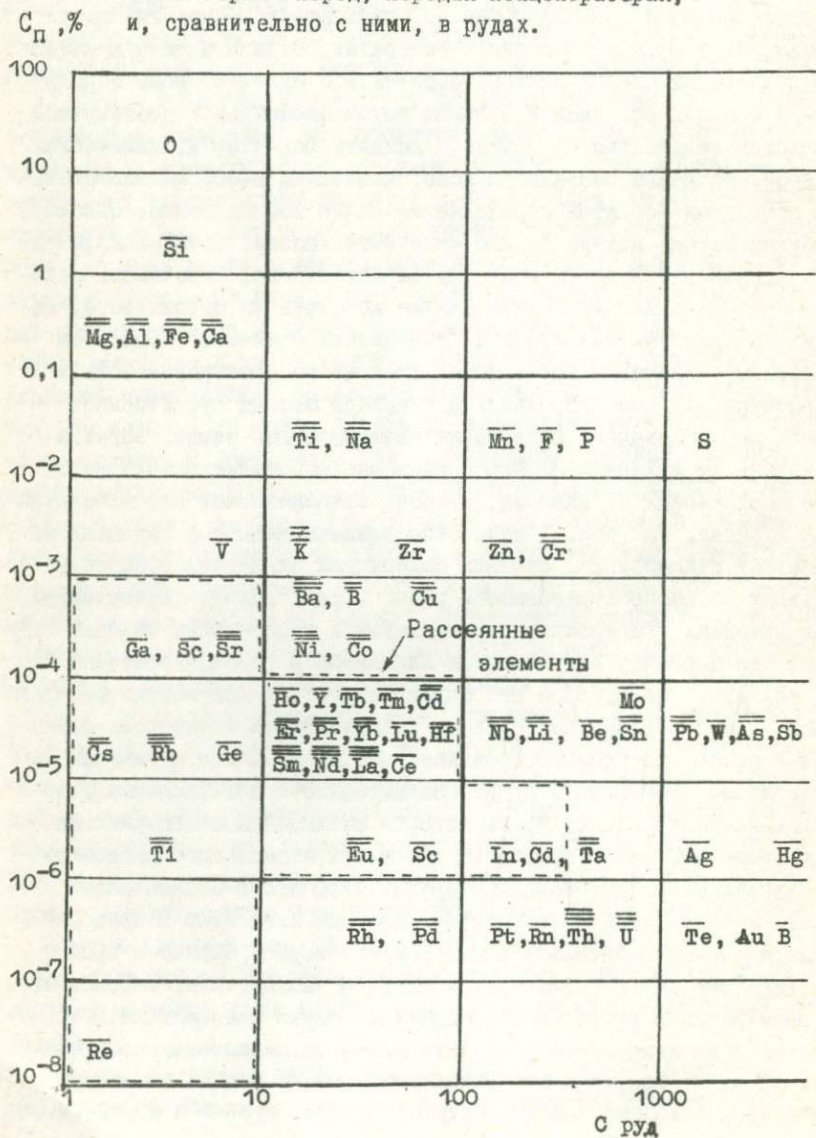
Таким образом, для поисковых целей чувствительность определения большинства элементов в пробах может примерно от одного до трех порядков быть слабее, чем при решении генетических вопросов.

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

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

Таблица I

Нижние уровни содержаний элементов в главных типах горных пород, породах концентраторах, и, сравнительно с ними, в рудах.



Отсюда и существенное различие способов опробования и анализов рассеянных и высококонцентрируемых элементов, абсолютная частота встречаемости которых в природе одних порядков. Даже при высоких, рудных содержаниях рассеянных элементов представительны сравнительно малые навески их проб, тогда как правильное представление о средних содержаниях высококонцентрируемых элементов в рудах могут дать только крупные пробы и сравнительно крупные непосредственно анализируемые навески. Кларковые же содержания редких элементов в однородных породах могут быть достоверно устанавливаемы из малых навесок, в пределах 0,1–1 г, поскольку уменьшение концентрации их до кларкового уровня сопровождается понижением дисперсии распределения и коэффициентов вариации.

Выбор оптимального метода определения содержания элемента в пробах, в зависимости от характера поставленной исследователем задачи, облегчает табл. 2. В ней учтены особенности методов, требующие определенных навесок, и необходимая для разных целей их чувствительность. Разумеется, в зависимости от набора анализируемых элементов приходится не только выбирать, но и комплексировать методы, предпочитая при этом наиболее из них простые, экспрессные, экономичные и универсальные. Вместе с тем данные таблиц 1 и 2 должны предостеречь от нецелесообразного применения высокочувствительных методов для решения тех задач, которые требуют больших исходных навесок. Так, например, исключительно прецизионный и совершенно незаменимый для решения генетических задач на кларковом уровне нейтронно-активационный анализ золота с радиохимическим разделением, позволяющий устанавливать  $10^{-11}$  г/г золота непригоден для оценки руд с неравномерным распределением благородного металла в силу использования очень малых навесок (порядка 100–мг). Этот метод неизбежно даст в каждом случае не закономерно, но всегда значительно заниженные результаты по рудам. Как показывают опыт и расчетные данные, при измельчении и перемешивании вещества рудных проб гомогенное распределение золота в отквартовываемых навесках не достигается. В данном случае использование пробирным методом нескольких сот граммов навесок, соответственно, в тысячи раз более представительно.

Таблицы 1 и 2, приводимые для облегчения выбора метода анализа геологических объектов не снимают важного вопроса о геохимически более обоснованном количественном определении предста-

Таблица 2

Оптимальная применимость методов обнаружения химических  
элементов в геологических объектах

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

Продолжение таблицы 2

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

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

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

### МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ ИЗ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ.

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

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

К числу таких минералов на золоторудных месторождениях относится кварц, который ранее использовался как объект исследования ИНАА [1]. В настоящей работе помимо кварца исследовались минералы сульфидной группы, в частности пирит, который имеет такое же широкое распространение на золоторудных месторождениях, как кварц. Дополнительно проверена возможность определения концентраций золота в ряде силикатных и алюмосиликатных минералах, а также в кальците и магнетите.

Многоэлементный инструментальный нейтронно-активационный анализ жильного кварца. Для исследований выбраны золотосодержащие кварцы из месторождений различных районов. Анализ подвергались образцы жильного кварца без видимых выделений самородного золота. От этих образцов откалывались пробы весом около 1 г. Облучение их проводилось интегральным потоком нейтронов величиной  $2 \cdot 10^{17}$  н/см<sup>2</sup>. Измерение активированных проб осуществлялось на следующей аппаратуре: германий-литиевый детектор ДГДК-20, предусилитель СА-N-270, усилитель МАР-II, венгерский анализатор НТА-512. Кроме этого использовался усилитель МАР-4I и анализатор "Дидак-4000". Разрешение составляло не более 4,2 кэВ по линии 1332,5 кэВ (<sup>60</sup>Со).

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

Из-за отсутствия отечественного и зарубежного стандарта по составу, аналогичному кварцу, а также стандарта с золотом, были приготовлены растворы, содержащие золото, мышьяк, сурьму и ртуть. Растворы запаивались в кварцевые ампулы (диаметр 3 мм, высота 3 см). Таких ампул с эталонными растворами для каждого элемента было заготовлено по 50 штук. Специально проведенные эксперименты показали, что содержание названных элементов в эталонных растворах на несколько порядков превышает их содержание в кварцевой ампуле. Для отбраковки некачественного спая на концах кварцевых ампул и для сравнения эталонов между собой ампулы с раствором каждого элемента упаковывались в один алюминиевый пенал, облучались слабой дозой нейтронов ( $10^{15} + 10^{16}$  н/см<sup>2</sup>) и измерялись. Преимуществом подобных эталонов является неизменность концентрации в них элементов и возможность неоднократного их использования. Кроме этих эталонов вместе с образцами облучался стандарт ТВ-I весом 100 мг.

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

$$M \approx \frac{S \cdot e^{-0,693t/T}}{S_1 \cdot e^{-0,693t/T_1}} \quad (I),$$

где  $S$  - площадь фотопика искомого элемента с периодом полураспада  $T$ ;  $S_1$  - компонента фона под фотопиком, обусловленная мешающим элементом с периодом полураспада  $T_1$ ;  $t$  - время от момента окончания облучения до момента начала измерения. (Случай, когда в определяемый фотопик какого-либо изотопа вносится вклад от мешающего изотопа, не рассматривается).

Исследуя выражение (I) легко установить, что среди всевозможных мешающих изотопов с периодом полураспада  $T$  могут оказаться изотопы как с большим периодом полураспада, чем у искомого элемента, так и с меньшим. Так как активность каждого изотопа изменяется от времени экспоненциально, то для каждого анализируемого изотопа определяется значение времени "охлаждения", при котором чувствительность максимальна. Однако, в практике ИНАА одна проба подвергается не более 5-6 измерениям, несмотря на то, что количество выявившихся при этом элементов может достигать 20-30. Предельная чувствительность необходима как правило для небольшого круга элементов - в нашем случае для таких, как золото, мышьяк, сурьма, серебро. В соответствии с этим времена "охлаждения" проб выбраны следующим образом: первый цикл - 3-4 дня, второй - 7-12 дней, третий - 1-3 месяца.

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

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

Табл. I

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

Анализируемый элемент			Интерферирующая реакция		Мешающий изотоп	Концентрация анализируемого элемента, г/г	Средняя квадрат. ошибка, % отн.	Порог обнаружения, г/г
Изотоп	T	E, кэВ, (выход, %)	Тип реакции	Вклад в основную, (%)				
I	2	3	4	5	6	7	8	9
Первый цикл измерений, "охлаждение" - 3-4 дня								
$^{24}\text{Na}$	15,05ч	1368,5(100)	$^{27}\text{Al}(n,\alpha)$ $^{24}\text{Na}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$^{124}\text{Sb}$ $^{134}\text{Cs}$	$4 \cdot 10^{-5}$	2,2	$4 \cdot 10^{-7}$
$^{42}\text{K}$	12,36ч	1524,7 (20)	$^{42}\text{Ca}(n,p)$ $^{42}\text{K}$ $^{45}\text{Sc}(n,\alpha)$ $^{42}\text{K}$	$1 \cdot 10^{-3}$ $3 \cdot 10^{-3}$	$^{152}\text{Eu}$	$5 \cdot 10^{-5}$	14,4	$6 \cdot 10^{-6}$
$^{76}\text{As}$	1,12 дн	657,0 (6,3)	$^{76}\text{Se}(n,p)$ $^{76}\text{As}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$^{110m}\text{Ag}$	$5 \cdot 10^{-6}$	19,48	$1 \cdot 10^{-6}$
$^{82}\text{Br}$	1,47 дн	698,3 (27)				$3 \cdot 10^{-7}$	64,0	$2 \cdot 10^{-7}$

продолжение I табл. I

$^{137}\text{W}$	1,00 дн	479,5 (23)	$^{187}\text{Re}(n,p)$ $^{187}\text{W}$		$^{131}\text{Ba}$ $^{181}\text{Hf}$	$1 \cdot 10^{-6}$	17,0	$1 \cdot 10^{-7}$
$^{140}\text{La}$	1,68 дн	1596,2 (96)	$^{140}\text{Ce}(n,p)$ $^{140}\text{La}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$^{235}\text{U}$	$4 \cdot 10^{-7}$	12,0	$3 \cdot 10^{-8}$
$^{153}\text{Sm}$	1,96 дн	103,2 (28)	$^{152}\text{Eu}(n,p)$ $^{153}\text{Sm}$		$^{153}\text{Gd}$	$7 \cdot 10^{-7}$	6,3	$3 \cdot 10^{-8}$
$^{198}\text{Au}$	2,71 дн	411,8 (96)	$^{198}\text{Hg}(n,p)$ $^{198}\text{Au}$		$^{152}\text{Eu}$ $^{233}\text{Pa}$	$2 \cdot 10^{-6}$		$5 \cdot 10^{-10}$

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

$^{82}\text{Br}$	1,47 дн	619,1 (43)			$^{110\text{m}}\text{Ag}$ $^{131}\text{Ba}$			
$^{140}\text{La}$	1,68 дн	308,7 (21)						
$^{153}\text{Sm}$	1,96 дн	103,2 (28)						
$^{198}\text{Au}$	2,71 дн							
$^{47}\text{Ca}$	4,53 дн	489,3 (5)	$^{50}\text{Ti}(n,\alpha)$ $^{47}\text{Ca}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$^{147}\text{Nd}$ $^{59}\text{Fe}$			
$^{86}\text{Rb}$	18,66 дн	1078,7 (8,8)				$6 \cdot 10^{-4}$	24,0	$1 \cdot 10^{-4}$

продолжение 2 табл. I

$^{147}\text{Nd}$	11,02 дн	531,0 (12) 91,1 (28)			$^{153}\text{Sm}$ $^{175}\text{Hf}$			
Третий цикл измерений, "охлаждение" - I-3 месяца								
$^{147}\text{Nd}$	11,02 дн	531,0 (12)						
$^{233}\text{Pa}$	27,1 дн	311,8 (34)			$^{160}\text{Tb}$ $^{169}\text{Yb}$			
$^{141}\text{Ce}$	32,51 дн	145,4 (48)			$^{59}\text{Fe}$	$1 \cdot 10^{-7}$	3,0	$4 \cdot 10^{-9}$
$^{59}\text{Fe}$	45,6 дн	1291,6 (44)	$^{59}\text{Co}(n,p) \ ^{59}\text{Fe}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$^{182}\text{Ta}$	$6 \cdot 10^{-6}$	8,5	$4 \cdot 10^{-7}$
$^{169}\text{Yb}$	31,83 дн	187,1 (20)				$1 \cdot 10^{-10}$	37,0	$5 \cdot 10^{-11}$
$^{181}\text{Hf}$	42,45 дн				$^{134}\text{Cs}$	$1 \cdot 10^{-5}$	8,0	$8 \cdot 10^{-7}$
$^{124}\text{Sb}$	60,9 дн	1691,0 (50)				$6 \cdot 10^{-7}$	69,0	$1 \cdot 10^{-7}$
$^{160}\text{Tb}$	72,1 дн	966,2 (28) 962,3 (13)			$^{152}\text{Eu}$			$1 \cdot 10^{-8}$
$^{182}\text{Ta}$	111,2 дн	1231,0 (12) 1221,4 (28)				$6 \cdot 10^{-10}$	57,0	$3 \cdot 10^{-10}$

2051

продолжение 3 табл. I

$^{46}\text{Sc}$	83,89 дн	889,2 (100)	$^{46}\text{Ti}(n,p) ^{46}\text{Sc}$	$^{110m}\text{Ag}$	$6 \cdot 10^{-8}$	1,0	$2 \cdot 10^{-9}$
$^{153}\text{Gd}$	242,0 дн	103,2 (22) 97,4 (32)		$^{233}\text{Pa}$			
$^{110m}\text{Ag}$	255,0 дн	657,7 (94)			$7 \cdot 10^{-6}$	4,0	$2 \cdot 10^{-7}$
$^{134}\text{Cs}$	2,05 г	795,8 (88)			$1 \cdot 10^{-4}$	12,0	$1 \cdot 10^{-8}$
$^{60}\text{Co}$	5,26 г	1332,5 (100)			$9 \cdot 10^{-8}$	3,0	$1 \cdot 10^{-9}$
$^{152}\text{Eu}$	12,7 г	1408,1 (23)			$5 \cdot 10^{-9}$	16,0	$1 \cdot 10^{-9}$

17



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

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

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

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

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



зависимости от времени "охлаждения" - трудоемкая процедура, особенно при массовом анализе. Гораздо проще вклад от  $^{152}\text{Eu}$  оценивать по линии 443,9 кэВ с выходом 3% и вводить на неё поправку. Аналогично проводится оценка вклада изотопа  $^{233}\text{Ra}$  по фотопику  $E = 311,8$  кэВ с выходом 34 %.

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

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

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

где  $m$  - навеска в граммах,  $F$  - максимальная доза облучения тепловыми нейтронами ( $\text{H}/\text{см}^2$ ). При этом достигаются наилучшие условия для измерения полезных сигналов. Для кварцев данная константа равна  $5 \cdot 10^{17}$ .

Величина навески нераздробленного материала пирита составляла от 70 до 200 мг. Вследствие того, что в пирите мешающие элементы имеют большой период полураспада, определение золота проводится сразу после доставки облученного материала с реактора, т.е. через 8-20 часов после облучения. При экспозиции 1000 сек. порог обнаружения золота не ниже  $10^{-6}\%$ .

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

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



Анализ пирротина принципиально не отличается от анализа пирита. Меньшие содержания железа в халькопирите и меньший период полураспада меди по сравнению с железом создают лучшие методические условия для определения в этом минерале концентраций золота и сопутствующих элементов. В сфалерите и галените при названных условиях измерения чувствительность анализа на золото должна быть в связи с низкой степенью активации цинка и свинца выше: в сфалерите в 3 раза и галените - в 10 раз. Содержание золота и пороги его обнаружения в минералах сульфидной группы приведены в таблице 2.

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

Для подтверждения результатов определения концентраций золота, установленных инструментальным нейтронно-активационным методом, проведено их сопоставление с данными спектрохимических и радиохимических определений, выполненных В.Г.Цимбалист и Р.Д.Мельниковой в лаборатории ядерно-геохимических методов ИГиГ СО АН СССР СССР (рис. 3,4). Это сопоставление показывает большое соответствие тех и других определений, особенно для ИНАА и радиохимического анализа (определение проводилось в одних и тех же навесках). Большие расхождения между результатами ИНАА и спектрохимических определений, причем первые из них систематически завышены. Тем не менее в том и другом случае тенденции в распределении золота одинаковые: чем больше концентрация золота по одному методу, тем она выше и по другому. Причины этих расхождений возможно заключаются в неполной идентичности проб, так как определения золота проводились по ИНАА из навесок 70-200 мг, а спектрохимические - из навесок равных или более 1 г. На золоторудных месторождениях в проанализированных мономинеральных фракциях пирита, как

Таблица 2

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

Минерал	Экспозиция (сек)	Концентрация Au (г/г)	Навеска (мг)	Ошибка 2σ (%)	Порог обнару- жения (мг/т)
Пирит	500	$3,5 \cdot 10^{-5}$	102,6	0,5	13,0
Халькопирит	100	$3,0 \cdot 10^{-3}$	79,3	1,0	10,0
Пирротин	200	$6,2 \cdot 10^{-6}$	127,0	1,3	20,0
Магнетит	1000	$1,8 \cdot 10^{-7}$	19,2		100,0
Оливин	1000	$1,1 \cdot 10^{-7}$	194,0	4,7	4,0
Шпинель	1000	$1,2 \cdot 10^{-7}$	153,4	6,0	6,0
Актинолит	300	$9,1 \cdot 10^{-7}$	66,2	3,1	20,0
Анрадит	300	$4,0 \cdot 10^{-8}$	78,7	1,2	2,0
Диопсид	200	$1,1 \cdot 10^{-6}$	209,4	1,0	6,0
Волластонит	300	$1,6 \cdot 10^{-6}$	214,0	1,0	6,0
Кальцит	300	$1,3 \cdot 10^{-7}$	125,4	4,4	4,4
Кварц	1000	$2,5 \cdot 10^{-7}$	77,4	4,0	7,0

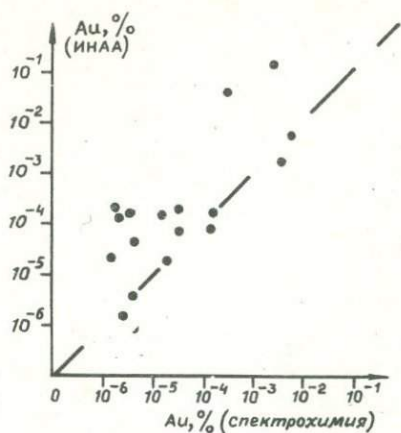


Рис. 3. График сопоставления результатов определения золота в пиритах инструментальным нейтронно-активационным методом и спектрохимическим.

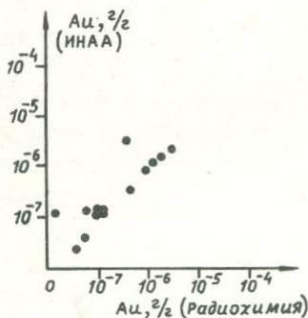


Рис. 4. График сопоставления результатов определения золота в алмосиликатных и силикатных минералах, окислах и карбонатах инструментальным нейтронно-активационным методом и радиохимическим.

установлено нами, распределение золота весьма неравномерно, и помимо тонко дисперсного золота в этом минерале присутствуют видимые под микроскопом микровключения самородного золота.

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

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

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

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

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

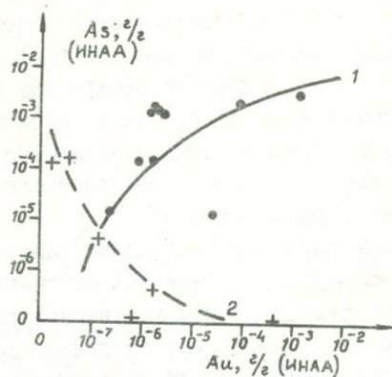


Рис. 5. Зависимость в распределении золота и мышьяка в пиритах с золоторудного месторождения Ленского района и Южного Урала (2).

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

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

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

## Л и т е р а т у р а

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

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

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

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

Инструментальный нейтронно-активационный метод на тантал сравнительно недавно стал использоваться в промышленности [1, 2], а также в геологии — для анализа различных горных пород и мономинеральных фракций [3-5, 6-10]. Однако, методики определения тантала, описанные в указанных работах, оказались малопригодными для исследуемых объектов в связи с недостаточно высокой чувствительностью и технологичностью анализа. Кроме того, вещественный состав изученных кор выветривания существенно отличался от тех горных пород, которые анализировались в отмеченных работах.

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

Подготовка проб для анализа осуществлялась следующим образом. Около 50 г исходного материала, предварительно откварцованного, истиралось до крупности 200 меш. Навеска в 100+ 300 мг

упаковывалась в алюминиевую фольгу. Упаковки в кварцевые ампулы, как рекомендуется в [3,9], трудоёмки, что повлечет удорожание массового анализа. Около 100 проб вместе с эталонами укладывались в алюминиевый пенал.

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

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

Эталоны на тантал готовились общепринятым способом [II]. Раствор, содержащий малую концентрацию тантала ( $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  г), наносился на беззольную фильтровальную бумагу, которая после сушки упаковывалась в алюминиевый пакетик по форме, аналогичный пакетикам пробы. Полная идентичность геометрии пакетиков устраняет возможные ошибки, связанные с различием форм проб и эталонов при установке их на детектор.

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

Облучение пеналов производилось на ядерном реакторе НИИЯФЭ иА при Томском политехническом Институте. Облучение осуществлялось тепловыми нейтронами с интегральной дозой  $2+5 \times 10^{17}$  н/см<sup>2</sup>. Время охлаждения проб составляло от 2 до 8 месяцев. В качестве измерительной аппаратуры использовался германий-литиевый детектор с объемом 30 см<sup>3</sup> и разрешением 4,2 кэВ по <sup>60</sup>Со (1332 кэВ),

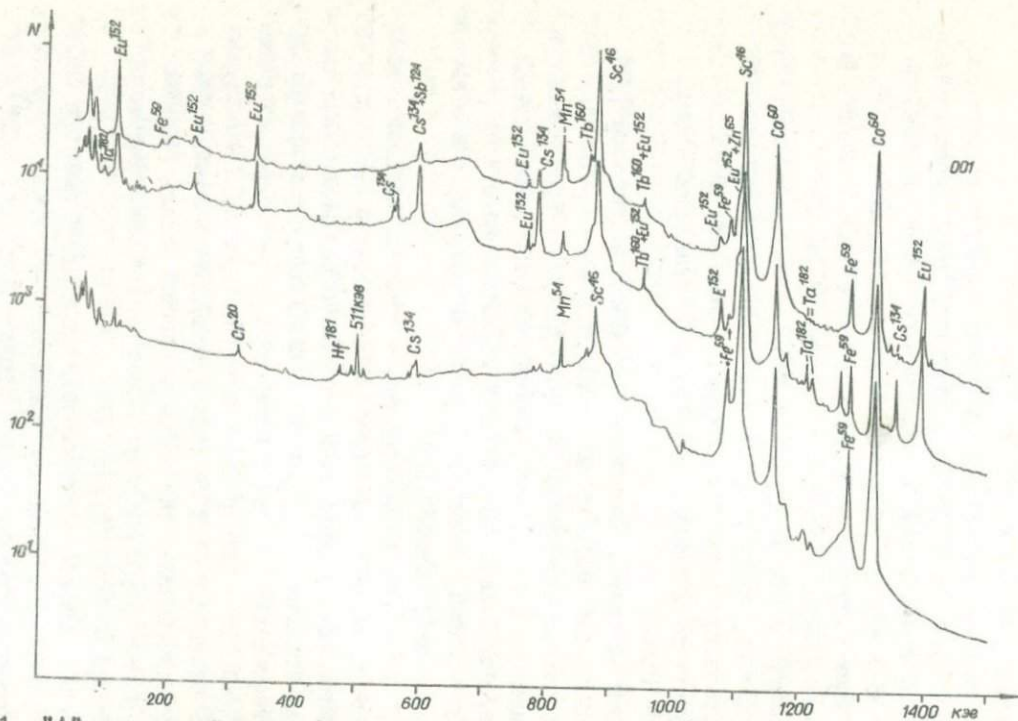


Рис. 1. "А" - спектр фольги (вес 70 мг, время "охлаждения" - 6 месяцев, экспозиция - 10000 сек.). "В" - спектр пробн корн выветривания альбитизированного гранита (время "охлаждения" - 8 месяцев, экспозиция - 2000 сек.). "С" - спектр пробн корн выветривания габбро-диорита (время "охлаждения" - 6 месяцев, экспозиция - 2000 сек.).

предусилитель модели СА-N -270, формирующий усилитель MAP-II и венгерский анализатор NTA - 5I2B.

При выборе линии для анализа необходимо учитывать как аппаратный коэффициент гамма-линий (произведение эффективности детектора для данной энергии на гамма-выход этой энергии), так и наличие возможных мешающих элементов, имеющих гамма-линии с такой же или близкой (в пределах разрешения детектора) энергией. Единого мнения по выбору рабочей гамма-линии для определения тантала нет, что возможно, объясняется как различием объектов исследований [ 6 ,7 ] , так и использованных методических приёмов [ I2, I3 ] . В некоторых работах предлагается методика анализа в рентгеновском диапазоне энергий (0-90 кэВ) как с использованием дифференциальных фильтров [ I2, I4 ] , так и без них [ 6,8 ] . Единственно подходящей линией в этом случае оказывается линия 67 кэВ. Имеются также работы, в которых анализ Та проводится по линиям I12I кэВ [ I ] , в энергетической области по интервалу I,0+ I,3 МэВ [ 8, 2 ] и по суммарной линии I22I кэВ и I23I кэВ [ 5 ] .

В условиях выполненных измерений использование линии 67 кэВ для определения тантала затруднено. Несмотря на то, что площадь пика линии 67 кэВ в 20 раз больше, чем линии I22I кэВ + I23I кэВ, использовать её не рекомендуется. С точки зрения чувствительности преимуществ у этой линии по сравнению с суммарной нет; что обусловлено наличием высокого комптоновского распределения от других элементов. С другой стороны, чем ниже энергетическая область, тем более плотно расположены пики от других элементов, а стало быть возрастает вероятность появления какого-либо другого элемента с такой же или близкой энергией. В этом случае необходимо проводить анализ полного спектра на присутствие наиболее вероятных мешающих элементов (например,  $^{169}\text{Yb}$ ), что существенно повышает трудоёмкость анализа. Кроме того, при использовании линии 67 кэВ возникают дополнительные трудности, связанные с об-счётом пика. На рис. 2 представлены возможные варианты линии 67 кэВ на общем спектре. Из рисунка видно, что каналы для об-счёта фотопика и фона необходимо менять в зависимости от пробы. В некоторых случаях (пробы Ц -62, Ц - 44) выбрать каналы для об-счёта не представляется возможным. Разумеется, все изложенное справедливо при использовании вышеуказанной аппаратуры. Чтобы воспользоваться для определения тантала линией 67 кэВ, необходима

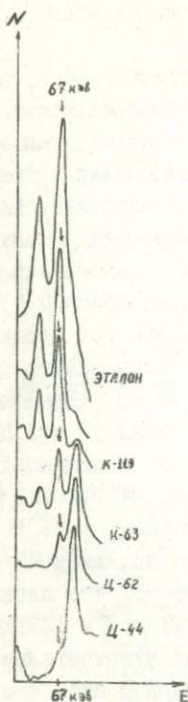


Рис. 2. Графики частей полных спектров эталона, ортофира (К-119), диорит-порфирита (К-63), коры выветривания нифелинового сиенита (Ц-62), коры выветривания биотитового гранита (Ц-44). Время "охлаждения" - 5 месяцев, экспозиция - 1000 сек.

более совершенная, высокоразрешающая аппаратура. Использование другой низкоэнергетической линии - 100 кэВ - нецелесообразно из-за возможного присутствия долгоживущего изотопа селена -75.

Линию 1120 кэВ также невозможно использовать для определения тантала из-за наличия такой же мощной линии у  $^{46}\text{Sc}$ , которая всегда присутствует в спектре проб. Попытки использовать метод вычитания из площади пика 1120 кэВ вклад от  $^{46}\text{Sc}$ , рассчитанный по другой линии - 889 кэВ, приводят к большим ошибкам в определении содержания тантала. Использованию линии 1189 кэВ препятствует её малая эффективность.

Кроме тантала, присутствующего в пробе, вклад в изотоп  $^{182}\text{Ta}$  могут давать также другие элементы, способные по interfering реакциям образовывать этот же изотоп. В табл. I представлены возможные interfering реакции [15].

Табл. I.

Реакция	Сечение (миллибарн)	Порог реакции (МэВ)
$^{181}_{72}\text{Ta} (n, \gamma) ^{182}_{72}\text{Ta}$	на тепловых нейтронах 20000	-
$^{181}_{72}\text{Ta} (n, \gamma) ^{182}_{72}\text{Ta}$	на реакторных нейтронах 42400	-
$^{182}_{74}\text{W} (n, p) ^{182}_{73}\text{Ta}$	на реакторных нейтр. 0,0038	1,03
$^{183}_{74}\text{W} (n, d) ^{182}_{73}\text{Ta}$		5,02
$^{184}_{74}\text{W} (n, t) ^{182}_{73}\text{Ta}$		6,18
$^{185}_{75}\text{Re} (n, t) ^{182}_{73}\text{Ta}$		- 8,32

Теоретические оценки показывают, что вклад от изотопа  $^{182}\text{W}$  достигнет наблюдаемой концентрации  $^{182}\text{Ta}$  в пробе в том случае, если вся навеска будет состоять из вольфрама. В связи с тем, что пороги реакции на изотопах  $^{183}\text{W}$  и  $^{184}\text{W}$  выше, чем у  $^{182}\text{W}$ , вклад от этих изотопов ещё меньше. Вклад от рения несущественен из-за малого сечения реакции.

Выполненные исследования показали, что для определения тантала в пробах из кор выветривания следует использовать суммарную линию I22I кэВ и I23I кэВ. Несмотря на невысокую эффективность детектора в этой энергетической области, такой выбор линии при достаточном "охлаждении" пробы позволяет надёжно идентифицировать тантал. Однако, надо отметить, что и в этом случае при подсчёте фона необходимо следить за наличием фотопика  $^{152}\text{Eu}$  I2I3 кэВ с выходом I,7 %.

Геометрия измерений определялась, с одной стороны, необходимостью уменьшения загрузки анализатора, а с другой стороны, требованием минимальности расстояния между пробой и детектором для увеличения эффективности и чувствительности. Для исследованных проб при указанных выше условиях (навеска, поток, время "охлаждения") "мертвое" время анализатора ПТА-5I2В составляло не более I0+I5 %. В связи с недостаточной загрузочной способностью анали-

затора NTA-5I2B при измерениях проб на нём вводилась пороговая дискриминация блока EMG 3232I. Длительность измерения одной пробы составляла 1000 сек. Меньшее время экспозиции хотя и приводит к увеличению производительности, но не позволяет достигнуть необходимой чувствительности для подавляющего числа проб.

Чувствительность метода на тантал определялась как  $2\sqrt{N_{\text{ф}}}$ , (где  $N_{\text{ф}}$  - фон под фотопиком). Она существенно зависит от влияния мешающих элементов - кобальта, железа, европия. Такие элементы как цезий и скандий косвенным образом также влияют на чувствительность определения тантала, давая существенный вклад в активность проб. Поэтому повышенные концентрации этих элементов в пробах снижают эффективность использования измерительной аппаратуры и понижают чувствительность определения тантала, поскольку для уменьшения загрузки пробы её необходимо удалять от детектора.

Некоторые спектры изученных проб из коры выветривания на различных коренных породах представлены на рисунках 1, 3. В таблице 2 приведены концентрации тантала, а также мешающих его определению элементов: железо, кобальт, европий, цезий, скандий. Здесь же указаны пороги чувствительности их определения для данной методики. Концентрации этих элементов оценивались по методу единого эталона [16], где в качестве эталона выбран тантал:

$$C_x = \frac{C_{\text{Ta}} S_x K_x}{S_{\text{Ta}} K_{\text{Ta}}} \cdot Z$$

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

В таблице 3 указаны пределы и средние содержания тантала в изученных объектах.

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

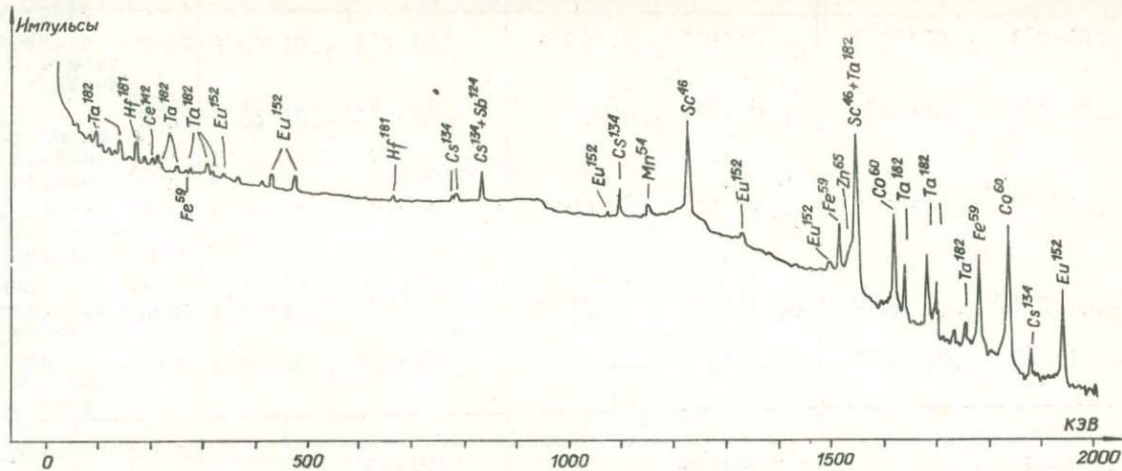


Рис.3. Полный спектр пробы корн выветривания альбитизированного гранита. Время "охлаждения" - 4 месяца, экспозиция - 5000 сек.

Таблица 2

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

№№ п/п	Объекты исследо- ваний Коры вн- ветри- вания:	№№ проб	Т а н т а л		Е в р о п и й		К о б а л ь т	
			Концентра- ция (г/г)	Порог чувстви- тельности (г/г)	Концентра- ция (г/г)	Порог чув- ствитель- ности (г/г)	Концентра- ция (г/г)	Порог чувстви- тельности (г/г)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Нормаль- ного гра- нита	Ц-38	$6,13 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$8,77 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,90 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
2	Биотито- вого гра- нита	Ц-48	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$8,30 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$5,70 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
3	Биотито- вого гра- нита	Ц-44	$2,68 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
4	Альбити- зированной гранита	Ц-74	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$5,20 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$2,90 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
5	Альбитизир- ованного гранита	Ц-73	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,69 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
6	Альбити- зированной гранита	Ц-94	$3,60 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$2,80 \cdot 10^{-9}$	-	$2,00 \cdot 10^{-7}$	-

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	Альбитизированного гранита	Ц-128	$9,48 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$3,00 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
8	Нефелинового сиенита	Ц-68	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$6,06 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$3,87 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$
9	Нефелинового сиенита	Ц-62	$9,58 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$2,30 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,41 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
10	Сиенита	Ц-99	$7,32 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,60 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$7,47 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
11	Сиенита	Ц-98	$1,64 \cdot 10^{-6}$	-	$3,38 \cdot 10^{-8}$	-	$1,13 \cdot 10^{-6}$	-
12	Габбро-диорита	Ц-103	$1,82 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$9,10 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$2,80 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-9}$

Продолжение таблицы 2

№ п/п	Объекты исследований кони ветривания:	№ проб	Железо		Цезий		Скандий	
			концентрация (г/г)	Порог чувствительности (г/г)	Концентрация (г/г)	Порог чувствительности (г/г)	Концентрация (г/г)	Порог чувствительности (г/г)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Нормального гранита	Ц-38	$1,87 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$2,49 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$5,07 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
2	Биотитового гранита	Ц-48	$2,38 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,80 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$8,50 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$
3	Биотитового гранита	Ц-44	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	следы	-	$3,60 \cdot 10^{-6}$	-
4	Альбитизированного гранита	Ц-74	$3,86 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$5,01 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
5	Альбитизированного гранита	Ц-73	$5,33 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$3,09 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
6	Альбитизированного гранита	Ц-94	$1,60 \cdot 10^{-2}$	-	$3,50 \cdot 10^{-7}$	-	$2,10 \cdot 10^{-5}$	

1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	Альбитизированного гранита	Ц-128	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$
8	Нефелинового сиенита	Ц-68	$1,29 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,56 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$
9	Нефелинового сиенита	Ц-62	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,27 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	$6,05 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$
10.	Сиенита	Ц-99	$4,70 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,88 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
11.	Сиенита	Ц-98	$4,00 \cdot 10^{-2}$	-	$1,24 \cdot 10^{-6}$	-	$1,78 \cdot 10^{-5}$	-
12.	Габбро-диорита	Ц-103	$8,00 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$7,50 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$

Примечание: - Прочерк означает отсутствие данных.

Таблица 3.

Пороги чувствительности определения  
тантала в корях выветривания

Объекты исследований	Кол-во изученных проб	Пределы содержания Та (п·10 <sup>-4</sup> вес %)	Среднее содержание Та (п·10 <sup>-4</sup> вес %)	Порог чувствительности, (%)
<u>Коры выветривания:</u>				
амфиболовых сланцев;	15	0,086	2,30	10 <sup>-5</sup>
слюдисто-амфиболовых сланцев;	8	0,57	0,96	10 <sup>-5</sup>
роговообманковых гранитов;	18	0,32	1,56	10 <sup>-6</sup>
гранодиоритов,	7	1,06	7,52	10 <sup>-6</sup>
сиенитов;	15	0,73	3,33	10 <sup>-5</sup>
габбро-диоритов;	18	0,19	1,70	10 <sup>-5</sup>
диоритов	13	1,50	2,26	10 <sup>-5</sup>

Повышение чувствительности определения тантала можно достигнуть облучением проб в кадмиевом канале реактора. Исходя из ядерно-физических характеристик элементов [15], в этом случае следует ожидать понижения активации мешающих элементов при сохранении активации тантала. В плане эксперимента было облучено 50 проб гранитов. При тех же режимах облучения, "охлаждения", изменения и тех же навесках достигнут порог чувствительности определения тантала  $5 \cdot 10^{-9}$  г/г. Следует отметить, что при облучении быстрыми нейтронами фотопики изотопа  $^{152}\text{Eu}$  не появляются, что повышает надёжность определения тантала. Это иллюстрируется спектрами проб на рис. 4. Из представленных спектров видно также, как элементы надёжно определяются на кларковом уровне при облучении проб на быстрых нейтронах. Авторам представляется, что исследования в этом направлении актуальны и они будут продолжены.

В ы в о д н ы :

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



дежно идентифицировать этот элемент в сложных геологических объектах - корях выветривания. Чувствительность определения тантала в большинстве исследованных проб составляет  $10^{-8}$  г/г, что позволяет достаточно надёжно определять этот элемент в концентрациях на порядок - два ниже его кларковых значений. Это, несомненно, важно при выполнении геохимических исследований на редкие элементы в экзогенных образованиях.

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

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

### Л и т е р а т у р а

1. Пелеке И.Л., Брант А.Э. Нейтронно-активационное определение тантала и фтора в пентоксиде ниобия.- В кн.: Активационный анализ. Рига, "Зинатне", 1976, с.96-99.
2. Киселёв Б.Г., Файзрахманова Н.Р. Определение содержания вольфрама, молибдена и тантала в ниобии при нейтронно-активационном анализе.- В кн.: Прикладная ядерная спектроскопия. М., "Атомиздат", 1974, с.46-49
3. Бурмистров В.Р., Мадьянов Т. Сравнение активационного и химического методов анализа тантала в геологических образцах.- В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по активационному анализу, 10-12 мая 1972. Ташкент, "ФАН", 1972, с.80-81.
4. Сухов Г.В., Фирсов В.И. Нейтронно-активационное определение металлов и неметаллов в горных породах, рудах и минералах с полупроводниковой гамма-спектрометрией. - В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по активационному анализу, 10-12 мая 1972. Ташкент, "ФАН". 1972, с.83-84.
5. Сотсков Ю.П., Ганзеев А.А. Применение неструктивного нейтронно-активационного анализа при исследовании распределения некоторых редких элементов в щелочных гранитах.- В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по активационному анализу, 10-12 мая 1972. Ташкент, "ФАН". 1972, с.84-85.

6. Бабаев А., Нарзикулов М., Хайдаров А. Определение Та в минералах нейтронно-активационным методом. - В кн.: Активационный анализ. Ташкент, "ФАН", 1971, с.117-119.
7. Бабаев А. и др. Определение содержания Та в сфене методом нейтронно-активационного анализа. - "Докл. Тадж.ССР". 1971, т.14, № 6, с.22-25.
8. Нурииматов Д., Лобанов Е.М., Разработка активационных методов определения Та и Cs в горных породах. - В кн.: Нейтронно-активационный анализ. Ташкент, "ФАН", 1971, с.50-55.
9. Ширяева М.Б., Салмин Ю.П. Определение Та в горных породах и минералах методом нейтронно-активационного анализа. - В кн.: Труды I-го Всесоюзного координационного совещания по активационному анализу (1962), Ташкент, "ФАН", 1964, с.141-147.
10. Андриевский Е.И., Гуревич А.В., Дрынкин В.И., Ильясов К.И., Лейпунский Д.И. Инструментальный нейтронно-активационный анализ мономинеральных фракций и горных пород с помощью полупроводниковых детекторов. - В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по активационному анализу, 10-12 мая 1972, Ташкент, "ФАН", 1972, с. 72.
11. Физические основы анализа следов элементов, Под ред. И.П. Алимаринова. М., "Наука", 1967, с.350.
12. Фадеев Г.И., Бахматов Б.А. Методика определения Та с дифференциальными фильтрами и её применение в производственных условиях. - В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по активационному анализу, 10-12 мая 1972. Ташкент, "ФАН", 1972, с.89-90.
13. Зайцев Е.И. Инструментальный активационный анализ при геохимических исследованиях редких элементов. - В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по активационному анализу, 10-12 мая 1972. Ташкент, "ФАН", 1972, с.85-86.
14. Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П. Активационный анализ по характеристическому рентгеновскому и мягкому гамма-излучению с применением дифференциальных фильтров. - В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по активационному анализу, 10-12 мая 1972. Ташкент, "ФАН", с.88-89.

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

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

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

Объектами исследований послужили пробы, отобранные из разрезов мезокайнозойских кор выветривания на альбитизированных гранитах в северном Казахстане. Определение гафния и циркония выполнено из одной навески как в исходных пробах, так и в отдельных фракциях из них. Размер минеральных частиц в исследованных фракциях составил: 0,05- 0,01 мм; 0,01-0,001 мм и < 0,001 мм. В исходных пробах число анализов на гафний составляет 150, во фракциях - 80, общее количество анализов на цирконий - 50.

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

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

$^{180}_{72}\text{Hf} (n, \gamma) \quad ^{181}_{72}\text{Hf}.$ 

Таблица I

Исходный изотоп	Распространённость изотопа, %	Тип реакции	Сечение реакции (м барн)	Оценка вклада по отношению к основной реакции, %
$^{180}_{72}\text{Hf}$	35,24	(n, $\gamma$ )	$10^{-4}$	100
$^{181}_{73}\text{Ta}$	99,9	(n, p)	3	$< 3 \cdot 10^{-8}$
$^{184}_{74}\text{W}$	30,64	(n, $\alpha$ )	$2 \cdot 10^{-4}$	$< 6 \cdot 10^{-9}$

Оценка проводилась по максимальному возможному содержанию изотопов  $^{181}\text{Ta}$  и  $^{184}\text{W}$  в исследуемых пробах. Из оценок вытекает, что интерферирующими реакциями можно пренебречь.

При определении гафния, из-за удаленности лаборатории от ядерного реактора, основной упор делался на использование долгоживущих изотопов. Подробно о целесообразности анализа гафния по линии 482,2 кэВ, принадлежащей изотопу  $^{181}\text{Hf}$  с периодом полураспада  $T = 42,5$  дня, в сравнении с изотопом  $^{175}\text{Hf}$  ( $T = 70$  дней), изложено в работе [1], поэтому здесь этот вопрос не освещается. Но в связи с тем, что определение гафния выполнялось на уровне кларка и ниже, исследуем факторы, мешающие и занижающие чувствительность, которые отличаются для наших условий (характер проб, длительность "охлаждения", аппаратура) от указанных в [1].

Исследование большого количества полных спектров анализируемых образцов показывает, что определённые трудности при анализах на гафний следует ожидать от мешающих элементов, энергетические пики которых располагаются в области анализируемых фотопиков. Эти трудности частично связаны с недостаточной разрешающей способностью применяемой аппаратуры. Так, например, при разрешении 4,2 кэВ по линии 1332,5 кэВ ( $^{60}\text{Co}$ ) пик 486,6 кэВ от  $^{131}\text{Ba}$  ( $T = 11,52$  дня) не разделяется от пика 482,2 кэВ от  $^{181}\text{Hf}$ , что приводит к усложнению обчёта пика гафния при наличии бария в пробе. Индикатором присутствия изотопа  $^{131}\text{Ba}$  в пробе может служить его фотопик 496,3 кэВ, который в 23 раза больше, чем фотопик 486,6 кэВ. Необходимо

отметить, что двухмесячного "охлаждения" оказалось вполне достаточно для того, чтобы не обнаруживались следы изотопов  $^{131}\text{Ba}$  в определяемых образцах. Однако длительное "охлаждение" проб не позволяет избавиться от фотопика 475,4 кэВ, принадлежащего  $^{134}\text{Cs}$  ( $T = 2,05$  лет). Из рис. 1, на котором представлены наиболее часто встречающиеся ситуации для пиков  $^{181}\text{Hf} - 133,1$  кэВ и 482,2 кэВ, - можно видеть, что простое разделение пиков 482,2 кэВ ( $^{181}\text{Hf}$ ) и 475,4 кэВ ( $^{134}\text{Cs}$ ) зависит от концентраций этих изотопов и не всегда возможно. В этом случае приходится применять более сложные методы обсчета с привлечением других пиков  $^{134}\text{Cs}$  или, в крайнем случае, использовать для анализа больший в 3 раза (по сравнению с пиком 482,2 кэВ) фотопик в области 133 кэВ, который состоит из трёх аппаратурно неразделимых пиков 136,9 (1,7%), 136,2 (6,0%); 133,1 (40%) кэВ. Определение содержания гафния только в этой энергетической области нецелесообразно по двум причинам: из-за нестабильного поведения пьедестала под фотопиком в зависимости от характера пробы, что проиллюстрировано на рис. 1, и возможного присутствия  $^{169}\text{Yb}$  ( $T = 31,83$  дня), имеющего пик 130,5 (11%) кэВ.

Учитывая изложенное, определение гафния в пробах выполнялось по изотопу  $^{181}_{72}\text{Hf}$  после их 4-5 месячного "охлаждения". Основной рабочей линией при идентификации  $^{181}\text{Hf}$  явилась линия 482,2 кэВ. Лишь в редких случаях, когда определение  $^{181}\text{Hf}$  затруднено по линии 482,2 кэВ, использовалась линия 133,1 кэВ.

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

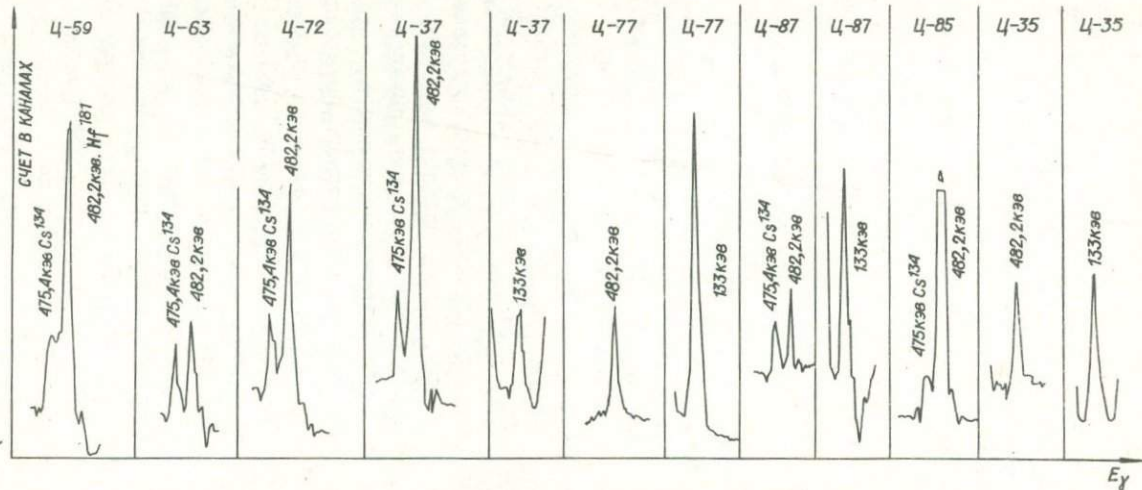


Рис. 1. Графики частей полных спектров, относящиеся к фотопикам изотопа  $^{181}\text{Hf}$  в областях 133 кэВ и 482 кэВ. Вверху - обозначение проб из отдельных фракций выветрелого материала альбитизированных гранитов.



Таблица 2.

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

Объекты исследований	№ скважин	Число изученных проб	содержания гафния			чувствительность определения, %	
			п. $10^{-4}$ вес		среднее		
			от	до			
I. Кора выветривания альбитизированных гранитов, исходный материал	939	6	3,27	12,10	8,90	$10^{-5}$	
	93I	6	5,47	8,09	6,26		
	923	14	1,28	10,00	5,71		
	900	12	3,75	7,37	5,38		
	754	8	3,54	9,05	6,60		
	759	8	4,04	8,23	5,76		
		54			6,19		
II. Фракции из коры выветривания альбитизированных гранитов:	939	3	14,50	32,60	23,10	$10^{-5}$	
	93I	4	8,60	31,80	18,50		
	900	6	9,90	69,40	27,00		
	1) 0,05-0,01 мм	754	4	11,40	18,30		14,40
			17				21,30
2) 0,01-0,001 мм	939	4	5,70	16,70	10,20	$10^{-5}$	
	93I	3	3,50	7,60	5,16		
	900	5	5,90	18,20	9,48		
	754	4	8,80	15,90	11,50		
		16			9,30		
3) < 0,001 мм	939	4	7,70	13,80	11,30	$10^{-5}$	
	93I	3	12,00	12,60	12,30		
	900	5	1,20	12,80	7,40		
	754	5	2,70	25,60	13,40		
		17			10,90		

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

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

Рассмотрим оптимальные условия для проведения анализа по изотопу  $^{95}\text{Nb}$ . Интенсивность гамма-линий  $^{95}\text{Nb}$  изменяется от времени в соответствии с формулой, приведенной в работе [9]. В формуле опущены множители, связанные с длительностью облучения, что в нашем случае справедливо, так как продолжительность облучения составляет не более двух дней.

$$A(t) = A_0 \left( e^{-\frac{0,693t}{T_1}} - e^{-\frac{0,693t}{T}} \right)$$

где  $t$  - время охлаждения;  $T$  - период полураспада  $\text{Zr}$ ;  $T_1$  - период полураспада  $\text{Nb}$ .

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

При анализе  $^{95}\text{Zr}$  по линиям 723 кэВ и 756 кэВ измерения следует начинать после распада короткоживущих изотопов, присутствующих в пробах, таких как  $^{24}\text{Na}$  ( $T = 15$  час),  $^{82}\text{Br}$  ( $T = 1,47$  дня).

Рассмотрим возможные интерферирующие реакции, в результате которых могут образовываться изотопы  $^{95}\text{Zr}$  и  $^{95}\text{Nb}$ , и проведем оценку их вклада. В таблице 3 дана сводка интерферирующих реакций, в последнем столбце которой приведены оценки их вклада в процентах к основной реакции (первая строка) [5].

Таблица 3

№ п/п	Реакция	Сечение, м барн	порог реакции (МэВ)	Распро- ненность исходного изотопа (%)	Оценка вклада интерфе- рирую- щей реак- ции в основную (I), %
1	$^{94}\text{Zr}(n,\gamma)^{95}\text{Zr}$	тепловые нейтроны-90,0	-6,54	17,4	100
2	$^{96}\text{Zr}(n,2n)^{95}\text{Zr}$	нейтроны спектра деле- ния - 2,3	7,91	2,8	$<4 \cdot 10^{-1}$
3	$^{97}\text{Zr}(n,^3\text{He})^{95}\text{Zr}$		8,82	9,46	$<4 \cdot 10^{-1}$
4	$^{98}\text{Mo}(n,d)^{95}\text{Zr}$	реакторные нейтроны, $14 \cdot 10^{-3}$	-3,23	23,78	$<10^{-6}$
5	$^{95}\text{Mo}(n,p)^{95}\text{Nb}$	быстрые нейтроны-12,0	0,14	15,7	$<10^{-4}$
6	$^{96}\text{Mo}(n,d)^{95}\text{Nb}$			16,53	
7	$^{97}\text{Mo}(n,t)^{95}\text{Nb}$			9,43	
8	$^{235}\text{U}(n,t)^{95}\text{Zr}$				$4,0 \cdot 10^{-7}$

Из таблицы видно, что вклад реакций 2 + 3 в основную реакцию 1 крайне незначителен. Вклад реакций 4 + 7 зависит от содержания Mo в пробах. Поскольку среднее содержание Mo в гранитоидах не превышает  $1,5 \cdot 10^{-4}\%$  [7], вклад от этих реакций чрезвычайно мал. Относительный кумулятивный выход  $^{95}\text{Zr}$  из  $^{235}\text{U}$  по реакции 8 составляет 6,25% [8]. Для исследованных объектов среднее содержание урана не превышает  $5-7 \cdot 10^{-4}\%$  [7], поэтому концентрация  $^{95}\text{Zr}$ , образованная в результате деления  $^{235}\text{U}$  тепловыми нейтронами, составит не более, чем  $4,0 \cdot 10^{-7}\%$ . Таким обра-

зом, вкладом реакций  $2 + 8$  в основную  $^{94}\text{Zr}(n,\gamma)^{95}\text{Zr}$  - реакцию можно пренебречь.

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

Таблица 4

$E_{\gamma}$ кэВ, по которому возможен анализ на цирконии	$E_{\gamma}$ кэВ, отмешающих изотопов	$E_{\gamma}$ кэВ, по которым идентифицируются мешающие элементы
724,2 (45) $^{95}\text{Zr}$	722,8(12) $^{124}\text{Sb}$ 723,3 (20) $^{154}\text{Eu}$ 725,5 (3,5) $^{114\text{m}}\text{In}$	1691,0 (50) $^{124}\text{Sb}$ 247,9 (8,6) $^{154}\text{Eu}$ 558,2 (3,6) $^{114\text{m}}\text{In}$
756,6 (54) $^{95}\text{Zr}$	756,8 (4,7) $^{154}\text{Eu}$	247,9 (8,6) $^{154}\text{Eu}$ 996,3 (12) $^{154}\text{Eu}$
768,0 (100) $^{95}\text{Nb}$	765,2 (1,8) $^{160}\text{Tb}$ 763,9 (23) $^{110\text{m}}\text{Ag}$	197,0 (5) $^{160}\text{Tb}$ 657,7 (94) $^{110\text{m}}\text{Ag}$

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

На практике при определении циркония в пробах использовалась одна из трех указанных линий в зависимости от обстоятельств. Чувствительность определения циркония в изученных пробах составила  $5 \div 7 \cdot 10^{-3}\%$ .

#### В ы в о д н ы .

I. Разработана методика инструментального нейтронно-активационного определения гафния в породах кор выветривания. Достигнутая чувствительность определения ( $10^{-5}\%$ ) позволяет достаточно надежно идентифицировать этот элемент в материале исходных проб, а также в отдельных фракциях из них. Это расширяет возможности изучения геохимии гафния в гипергенных процессах.

2. Достигнутый порог чувствительности определения циркония ( $5 \div 7 \times 10^{-3}\%$ ) в породах кор выветривания хотя и ниже кларковых содержаний, но не является достаточным для выяснения деталей поведения этого элемента в некоторых гипергенных образованиях.

### Л и т е р а т у р а

1. Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П. Определение гафния и циркония в пробах пород и минералов нейтронно-активационным методом с использованием  $\text{Ge}[\text{Li}]$  - детектора. - В кн.: Методы анализа редкометалльных минералов, руд и горных пород. М., Изд. ИМГРЭ, вып. 1, 1971, с. 46-52.
2. Randa Z, and other. Radioanalytical methods for the non-destructive analysis of lunar samples. "Journal of radioanalytical chemistry", 1972, №2, p. 305-337
3. Jaffrezic H., Decarreau A., Carbonnel J.P., Deschamp S.N. Analyse par activation neutronique du vanadium, du chrome, du hafnium, du zirconium, du thallium, du rubidium et du cesium dans les argiles, les zircons et les feldspaths. "Journal of Radioanal. Chem.", 1973, 18, №1, p. 49-53.
4. Пономарчук В.А., Шипицын Ю.Г., Цибульчик В.М. Определение тантала в корях выветривания инструментальным нейтронно-активационным методом. В настоящей книге.
5. Меднис И.В. Справочные таблицы для нейтронно-активационного анализа. Рига, "Зинатне", 1974. 409 с.
6. Желепов Б.С., Пекер Л.К. Схемы распада радиоактивных ядер. М., Изд-во АН СССР, 1958, 785 с.
7. Таусон Л.В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. М., Изд-во АН СССР, 1961. 231 с.
8. Debertain K. Relative yields of some gamma-ray emitting nuclei from thermal neutron fission of  $^{235}\text{U}$ . "Radiochim. acta", 1972, 18, №4, p. 202-206
9. Гольданский В.И., Куценко А.В., Подгорецкий М.И. Статистика отсчетов при регистрации ядерных частиц. М., Физматгиз, 1969. 411 с.

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

Высокая чувствительность и информативность нейтронно-активационного метода (НА) при исследовании образцов сырой нефти показаны в ряде работ [1 - 4 и др]. Однако, предложенные методики массового анализа рассчитаны на проведение полного цикла измерения вблизи источника облучения, что сдерживает внедрение нейтронно-активационного анализа в нефтяной промышленности.

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

Высокая чувствительность и точность НА с учётом отмеченного ограничения позволили рассмотреть вариант анализа озолённых нефтей. По сравнению со спектральным эмиссионным методом резко снижается объём исходной пробы нефти, смягчаются требования к условиям озоления [5]. Всё это существенно сокращает время и трудоёмкость подготовки проб, повышает воспроизводимость результатов исследований. Озоление нефтей позволяет значительно увеличить количество одновременно транспортируемых и облучаемых проб, т.е. позволяет решить вопрос массовости анализа. Опыт проведения нейтронно-активационного анализа озолённых нефтей дал удовлетворительные результаты [1], что послужило основанием для разработки соответствующих процедуры и методики анализа озолённых

нефтей с низким содержанием попутной воды.

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

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

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

Выбор режима центрифугирования производился в диапазоне скорости вращения 1000-7000 об/мин, что соответствовало диапазону ускорений  $2,4 \cdot 10^2 - 1,2 \cdot 10^4$  г. Для каждой скорости вращения устанавливалось два времени центрифугирования - 30 и 60 минут. Установлено, что изменение скорости вращения незначительно влияет на определяемые концентрации хрома, никеля, кобальта и весьма существенно - на определение цинка (определяемая концентрация этого элемента резко уменьшается при скорости вращения более 5000 об/мин).

Влияние времени центрифугирования на результаты анализа не отмечено. Учитывая полученные данные, а также эффективность разделения нефти от воды, за оптимальные приняты: время центрифугирования - 30 мин, скорость вращения - 3000 об/мин, обеспечивающая линейное ускорение -  $2,3 \cdot 10^3$  г.

Добавка концентрированной серной кислоты к сырой нефти перед озолением приводит к образованию сульфатов металлов, что снижает потери некоторых элементов за счет их улетучивания в процессе озоления [5]. Исследовалось влияние этой добавки на возможные потери таких элементов как скандий, хром, железо, никель, кобальт и цинк. К пробам нефти объемом 10 мл добавлялась серная кислота по 2, 5, 10 и 15 мл. Каких-либо изменений в определяемых концентрациях указанных элементов с увеличением разбавления нефти

кислотой не установлено. Принято разбавление сырой центрифугированной нефти концентрированной серной кислотой в объемном соотношении 10 : 5.

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

Выбор материала для упаковки проб в значительной степени определяет точность и экспрессность НА. Применение кварцевых и алюминиевых ампул ограничивает одновременную транспортировку проб в одном контейнере до 10–15 штук. Кроме того, при анализе образцов кварца и алюминия высокой чистоты, предназначенных для изготовления ампул, были обнаружены мешающие примеси. Это требует пересыпки пробы после облучения в другую упаковку, а пересыпка является трудоемкой операцией, снижающей воспроизводимость анализа.

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

Из всех обследованных материалов наиболее подходящим оказалась калька ГОСТ 892–70 марки А, вполне удовлетворяющая поставленным требованиям. По сравнению с золами нефтей калька в незначительных количествах содержит примеси хрома, железа, натрия (рис. 1). Многочисленные анализы отдельных образцов кальки показали приемлемую идентичность её микроэлементного состава. Калька указанного ГОСТ(а) была принята в качестве упаковочного материала. Это позволило существенно облегчить упаковку проб, свести её к следующим операциям. Перед облучением зола заворачивается в пакетики из кальки, которые во избежание механических нарушений в свою очередь заворачиваются в фольгу из химически чистого алюминия (фольга для конденсатора типа ФГТ). После облучения пакетики освобождаются от алюминиевых фольг и заворачиваются в полиэтилен. В таком виде озоленные нефти готовы к измерению. Общее количество одновременно облучаемых проб составляет 80–100 штук.

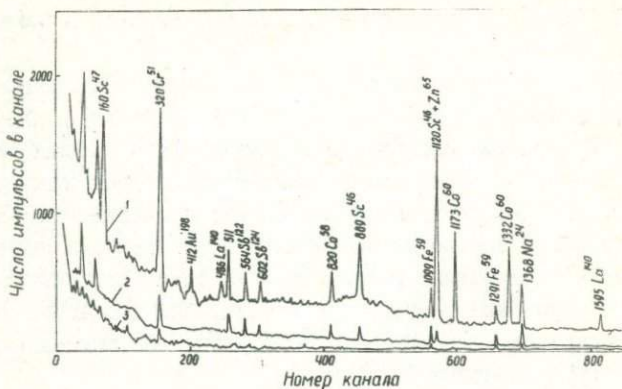


Рис. 1. Гамма-спектры наведенной активности озолённой нефти (1), алюминиевой фольги (2) и кальки, измеренные на полупроводниковом детекторе; время выдержки 10 дней, время измерения 20 минут.

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

Выбор типа детектора для проведения массового анализа озолённых нефтей с одновременным определением нескольких элементов был практически определён результатами ранее выполненной нами работы [1]. Спинтилляционный детектор несмотря на более высокую эффективность значительно уступает полупроводниковому германий–литиевому по разрешению измеряемых радиоизотопов. Для проведения массовых анализов по описываемой методике целесообразно использовать полупроводниковый детектор с чувствительным объёмом не менее 20 см<sup>3</sup>, разрешением по кобальту–60 не хуже 2 + 5кэв, в сочетании с амплитудным анализатором на 800–1000 каналов. При отработке методики применялся детектор с объёмом 23 см<sup>3</sup> и анализатор АИ-4096-3М.

Исследуемые зола нефтей после облучения как правило содержат радиоактивный натрий–24, затрудняющий выделение на спектрограммах радиоизотопов с периодами полураспада 4–5 дней и более. Многочисленные анализы озолённых нефтей с ряда месторождений показали, что спустя 10 дней после облучения мешающее влияние натрия–

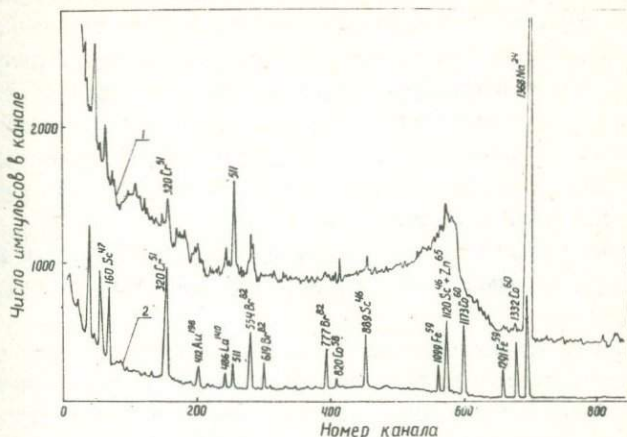


Рис. 2. Гамма-спектры наведенной активности озолённой нефти, измеренные при временах выдержки 6 дней (1) и 10 дней (2); время измерения 10 минут.

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

Время измерения пробы озолённой нефти при прочих неизменных условиях определяется допустимой погрешностью анализа. Принятое время облучения на реакторе ИТЭФ потоком тепловых нейтронов  $1,2 \cdot 10^{13}$  н/см<sup>2</sup> сек составляло 20 часов. Для решения задач, связанных с идентификацией нефти в процессе их добычи, среднеквадратическая погрешность определения концентраций элементов не должна превышать 30 %, включая погрешность отбора проб, погрешности озоления, облучения, измерения и обработки. При нейтронно-активационном анализе озолённых нефтей наименьшей интенсивностью излучения из постоянно используемых радиоизотопов характеризуется кобальт-58, образующийся из никеля-58 по ядерной реакции ( $n, p$ ). Средняя квадратическая погрешность озоления при определении никеля-58 не превышает 15 %. Влияние изменения градиента нейтронного поля в объёме используемого блок-контейнера не превышает 2-3 %. Суммарная погрешность за счет неточности установки пробы на измерение и флуктуаций измерительной аппаратуры не превышает 5 %. Следовательно, для сопоставления проб озолённых нефтей одной партии

по содержанию никеля статистическая погрешность измерения его радиоизотопа не должна превышать 6-7 %. Регистрируемая интенсивность радиоизотопа кобальт-58 для указанных условий облучения и измерения в большинстве случаев составляет 10-15 имп/мин. Таким образом, для количественного определения никеля с относительной погрешность не более 30% время измерения пробы должно составлять 15-20 минут. В соответствии с этим оптимальное время измерения было принято равным 20 мин.

Данные анализа озолённых нефтей по вышеизложенной методике показывают возможность количественного определения ряда элементов (табл. 1).

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

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

#### Л и т е р а т у р а

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

Таблица I

Данные нейтронно-активационного анализа  
на примере исследования озолённых нефтей  
Сергеевского месторождения<sup>х)</sup>

Определяемый элемент	Содержание в 10 г нефти, г.	Чувствительность определения, г <sup>х</sup>
натрий	$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$
скандий	$4 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-10}$
хром	$8 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$
железо	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
кобальт	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$
никель	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
цинк	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-7}$
лантан	$1 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-9}$
золото	$2 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-11}$
сурьма	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$
ртуть	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$
бром	$6 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$
барий	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$

х) Чувствительность соответствует стандартным условиям принятой методики измерения.

Таблица 2

Основные показатели методики  
нейтронно-активационного анализа нефтей

Показатель		Количественная характеристика
Вес сырой нефти для анализа	г	8-10
Время приготовления золы,	час	14
Кол-во одновременно облучаемых зол,	шт	80-100
Время облучения,	час	20
Поток облучения, н/см <sup>2</sup> сек		1,2.10 <sup>13</sup>
Время выдержки, дни		10
Время измерения одной пробы,	мин	20
Время обработки одной спектро- граммы с учётом количествен- ного определения 6-8 элементов способом эталонов,	час	1
Число определяемых элементов	-	не менее 6, включая Co, Ni, Cr, Sc, Zn.
Порог чувствительности, г		10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-11</sup>
Воспроизводимость анализа с учетом погрешности озоления,	%	25-30
Численность персонала, необхо- димого для выполнения анализа, чел		6-7
Кол-во анализируемых проб в год <sup>x</sup>	шт	2000
Кол-во элементоопределений в год <sup>x</sup> , не менее.....		16000
Стоимость анализа одной пробы (6-8 элементоопределений) <sup>xx</sup>	руб.	2-50

x) - с использованием одной спектрометрической позиции

xx) - по данным ориентировочного расчета, выполненного сектором экономической эффективности ВНИИПГ.

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

РАСПОЗНАВАНИЕ НЕФТЕЙ ШКАПОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
ПО ДАННЫМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА.

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

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

В настоящей работе рассматриваются результаты нейтронно-активационного анализа озоленных нефтей Шкаповского месторождения Башкирии. Объектами разработки на месторождении являются коллекторы  $D_1$  и  $D_4$ , в ряде скважин эксплуатируемые совместно.

Пробы нефтей отбирались на устьях скважин и хранились до начала анализа в ёмкостях, исключающих возможность химического загрязнения и улетучивания нефтей. Озоление и нейтронно-активационный анализ проводился по методике, разработанной во ВНИИ Нефтепромгеофизике. Золы, приготовленные из проб сырой нефти весом по 10 г., облучались в тепловом канале реактора ИТЭФ, спектры наведённой активности измерялись во ВНИИ Нефтепромгеофизике на полупроводниковом детекторе с использованием амплитудного анализатора типа АИ-4096М. Поток тепловых нейтронов составлял  $1,2 \cdot 10^{13}$  н/см<sup>2</sup>.с, время облучения - 15 час., время выдержки - не менее 10 дней, время измерения пробы - 20 мин.

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

ментов, содержащихся в нефти. Дальнейшая статистическая обработка данных анализа сводилась к следующему. Производилась оценка среднего и дисперсии для каждого из рассматриваемых радиоизотопов по пластам. Определялись признаки, статистически значимо отличающие нефть одного пласта от нефти другого. Для этой цели использовался критерий Стьюдента. Неслучайность расхождения дисперсий с целью введения соответствующей поправки проверялась по критерию Фишера [1]. Принадлежность исследуемой пробы к одному из двух совместно эксплуатируемых пластов оценивалась по способу конкурирующих гипотез [2]. В тех случаях, когда определялась принадлежность пробы к одному пласту при неизвестных параметрах другого, рассчитывался критерий на однородность [3].

Первая партия проб для анализа была отобрана в 1972 году по 50 скважинам; одни из них эксплуатировали пласт  $D_1$ , другие — пласт  $D_4$ . Измерения наведенной активности озоленных нефтей этой партии были выполнены лишь через 2 месяца после облучения, что существенно снизило информативность анализа. Несмотря на это, в золах нефтей уверенно определялись радиоизотопы  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Cr}$ . Более представительные данные были получены по результатам анализа второй партии проб, отобранных в 1975 году по 31 скважине. Кроме указанных выше радиоизотопов определялись  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{76}\text{As}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{203}\text{Hg}$  и некоторые другие. На всех без исключения спектрограммах определялись  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{54}\text{Cr}$ ,  $^{46}\text{Sc}$  и  $^{58}\text{Ni}$  (по  $^{58}\text{Co}$ ). Анализ полученных результатов (табл. I) показывает, что с уменьшением глубины залегания нефти, от  $D_1$  к  $D_4$ , в ней снижаются содержания большинства из рассматриваемых изотопов, особенно — кобальта (в 3-4 раза) и никеля (в 2-2,5 раза). Наиболее сильными признаками распознавания нефтей (с надёжностью не менее 0,95) являются соотношения концентраций кобальта и никеля.

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

Апробирование выявленных признаков распознавания нефтей осуществляется по скважинам, эксплуатирующим пласты  $D_1$  и  $D_4$  совместно. Результаты анализов как правило подтверждались геолого-промышленными данными.

Таблица I

Характеристика озолённых нефтей Шкаповского месторождения по данным нейтронно-активационного анализа

Радиоизотопы	Пласт Д <sub>I</sub>		Пласт Д <sub>4</sub>	
	$\bar{X}$ , имп.	У, отн. ед	$\bar{X}$ , имп.	У, отн. ед.
<sup>46</sup> Sc	770	0,17	360	0,90
<sup>51</sup> Cr	3400	0,38	1500	0,44
<sup>58</sup> Ni	350	0,34	140	0,30
<sup>59</sup> Fe	330	0,24	250	0,60
<sup>60</sup> Co	2100	0,34	590	0,34
<sup>65</sup> Zn	1260	0,60	1770	0,90

$\bar{X}$  - среднее; У - коэффициент вариации.

При выполнении данных исследований геологическая служба месторождения предложила провести анализ нефтей, добываемых из скважин 80, 3II и 8I7. Указанные скважины перфорированы на известняк ниже-живетского возраста, определяемый на месторождении, как непродуктивный. Скважины отдавали нефть, в связи с чем возник вопрос о возможных перетоках нефти из Д<sub>I</sub> в ниже-живетский коллектор, разделённый от первого маломощной глинистой перемычкой. Делалось другое предположение, о возможной продуктивности ниже-живетских отложений на некоторых участках месторождения. На каждой из скважин было отобрано по 4-5 проб нефти и выполнен анализ их зол. Статистическая обработка данных с использованием шести признаков по критерию на однородность указала на принадлежность исследуемых нефтей к пласту Д<sub>4</sub> с надёжностью вывода > 0,95.

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

Таблица 2

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

№ скважин	Перфорированный пласт	Измеренная активность; имп.	
		Пробы отобраны в 1972 г.	Пробы отобраны в 1975 г.
478	Д <sub>I</sub>	1300	2100
611	"	1200	1500
697	"	1300	1300
24	Д <sub>4</sub>	350	600
180	"	730	400
228	"	480	630
303	"	300	470
469	"	360	620
471	"	390	2400
606	"	440	580
608	"	240	420
655	"	750	590
720	"	3000	310

делений кобальта в рассматриваемом эксперименте оценивались по данным анализа этих же скважин. Отношения между средними для пластов  $D_1$  и  $D_4$  в первой серии замеров составило 2,5, во второй - 2,9. Статистическая обработка с использованием последовательного критерия показала четкое разделение большинства полученных значений на две группы, соответственно рассматриваемым пластам. Исключение составляют результаты анализов по скважине 720 (первый замер) и по скважине 471 (второй замер). В обоих случаях статистическая обработка с надёжностью 0,999 указывает на принадлежность нефтей к пласту  $D_1$ , тогда как обе скважины были перфорированы на  $D_4$ . Отсутствие серии контрольных замеров не даёт права утверждать об изменении нефтей, например, в результате перетоков. Однако, приведенные данные указывают на целесообразность контроля нефтей в некоторых случаях и по скважинам, эксплуатирующим только один пласт.

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

#### Л и т е р а т у р а

1. Митропольский А.К. Техника статистических вычислений. М., "Наука", 1971.
2. Гавришин А.И. Гидро-геохимические исследования с применением математической статистики и ЭВМ. М., "Недра", 1974.
3. Родионов Д.А. Статистические методы разграничения геологических объектов по комплексу признаков. "Недра", 1968.
4. Арбузов В.М., Измайлов Ш.З., Синников Л.Л. Результаты опробования нейтронно-активационного анализа по распознаванию пластовых жидкостей нефтяных месторождений. - В кн: Нефтепромысловая геофизика. Вып. 5. Уфа, 1975. (Тр. Башк. научн.-иссл. и проектн. ин-та нефт. пром.) с.144-153.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД

Постановка задачи

В любом объеме каждой горной породы содержится конечное число атомов того или иного химического элемента. Путем выборочного опробования, анализа проб и статистической обработки полученных результатов можно со временем сколь угодно приблизиться в наших оценках к истинному содержанию элемента в геологическом теле. А чем ближе оценка к истинному содержанию, тем больше "время жизни" в геохимии полученных аналитических данных и построенных на них заключений.

В Институте геологии и геофизики СО АН СССР, начиная с 1963г., проводится исследование распределения радиоактивных элементов в горных породах земной коры. В ряде статей, монографий и докладов на Всесоюзных радиогеохимических совещаниях рассматривается поведение урана, тория и калия в геологических процессах [1,2,3 и др.]. Для того, чтобы полученные данные включились в глобальный поток геохимической информации, необходимо дать оценку качества анализов, положенных в основу выполненных работ. Поскольку истинное содержание элемента в породе определить невозможно, качество анализов в настоящее время оценивается косвенным путем, через исследование стандартных образцов горных пород, введенных в практику геохимии после работы Ферберна, опубликованной в 1951г. [4]. В нашей статье рассматриваются результаты определения радиоактивных элементов в семи международных стандартах из числа включенных в сводку Ф. Фланагана за 1972г. [5].

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

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

### Техника анализа

Определение радиоактивных элементов, выполнялось на двух гамма-спектрометрических установках, собранных на основе анализаторов АИ-128, скинтилляционных кристаллов иодистого натрия, активированного таллием, размером 150x200мм, с колодцем диаметром 70мм, со свинцовой защитой от фонового излучения. Принципиальные основы методики анализа опубликованы ранее [8]. Стандартные образцы анализировались в том же режиме, что и рядовые пробы. Гранит ГМ (70г) и сланец ТВ (65г) упаковывались в такие же алюминиевые контейнеры, в каких находятся эталоны (урановый и ториевый эталоны весят 72г, калиевый - 80г). Французские стандарты, расфасованные в пакеты по 30г, помещались в алюминиевые контейнеры прямо в упаковке и расчет содержаний в них радиоактивных элементов проводился по номинальному весу. Некоторое несоответствие в весе и объеме стандартов и эталонов привело, как мы увидим в дальнейшем, к систематическому занижению содержаний  $K_2O$  на 6-14%. По-видимому, по той же причине некоторая ошибка вносится также и в определение урана и тория. Содержания урана оценивались исходя из предположения о его равновесии с продуктами распада. Контейнеры с гранитом ГМ и сланцем ТВ парафинировались и выдерживались в течение времени, необходимого для накопления радона. Люминесцентно-перловое определение урана и фото-

колориметрическое - тория выполнено по ранее опубликованным методикам [9,10] .

### Обсуждение результатов

По стандартам Центрального геологического института ГДР (GM и ТВ) получено полное соответствие содержания тория значениям, указанным в аттестате (табл.1).

Таблица 1

Содержания радиоактивных элементов в стандартных образцах Центрального геологического института ГДР

	По аттестату (1973 г)		По данным гамма- спектрометриче- ского анализа ИГИГ		По данным люминесцент- ного перлово- го и колори- метр. анализа ИГИГ
	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	
Гранит GM					
Уран, г/т	6,8	1,6	8,6 <sup>x</sup>	0,8	8,45 8,70
Торий, г/т	35,4	4,9	29,0 <sup>x</sup>	1,8	34,0 32,0
K <sub>2</sub> O, %	4,74	0,06	4,77 <sup>x</sup>	0,29	-
Сланец ТВ					
Уран, г/т	3,4	0,6	3,1 <sup>xx</sup>	0,5	2,70
Торий, г/т	17,0	2,0	15,1 <sup>xx</sup>	1,2	17,5 17,5
K <sub>2</sub> O, %	3,85	0,13	3,87 <sup>xx</sup>	0,13	-

Примечания:  $\bar{x}$  - среднее арифметическое;  
 s - среднее квадратичное отклонение;  
 x - по данным 26 определений;  
 xx - по данным 21 определения.

Тория по гамма-спектрометрическому анализу, в сравнении с аттестатом, оказывается на 18% меньше в граните и на 12% в сланце. Результаты колориметрического опре-

деления тория приближаются к рекомендованным значениям. Если дальнейшие исследования подтвердят занижение тория при гамма-спектрометрическом анализе, то придется поставить вопрос о замене ториевого эталона. Для урана (по радию) в граните получено более высокое значение, а в сланце — более низкое, чем указанное в аттестате; примерно такие же соотношения дает люминесцентно-перловый анализ; по-видимому, изменять что-либо в процедуре определения урана пока нет достаточных оснований.

Для оценки положения наших определений на фоне данных, взятых для аттестации, воспользуемся значением среднего квадратичного отклонения, указанным в аттестате. Для гранита содержание урана, определенное по радию, несколько выше значения  $\bar{x} + s$ , а тория — несколько ниже  $\bar{x} - s$ . Расхождение с аттестатом усугубляется при вычислении для гранита торий-уранового отношения: по нашим данным получаем 3,4 против 5,2 по аттестату. Для сланца полученные нами содержания урана и тория укладываются в пределы  $\bar{x} - s$ , а торий-урановое отношение практически не отличается от вычисленного по аттестату.

Французские стандарты (боксит Вх-N, флогопит Миса-Mg, биотит Миса-Fe, граниты GA и GN) пока не аттестованы на уран и торий. Имеющиеся отдельные определения радиоактивных элементов далеко не согласуются между собой. Явная систематическая погрешность в определении калия, возникшая за счет разницы в массах стандарта и эталона, не позволяет уверенно рекомендовать полученные нами цифры для аттестации стандартных образцов. Тем не менее, если в ближайшем будущем появятся рекомендованные значения для урана и тория, публикуемые результаты гамма-спектрометрического анализа стандартов, несомненно, окажутся полезными (табл. II).

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

Таблица II

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

Шифр стандарта	К-во анализов	Результаты гамма-спектрометрического анализа			K <sub>2</sub> O, % по аттестату
		U, г/т	Th, г/т	K <sub>2</sub> O, %	
Вх- N	7	<u>9,0</u>	<u>41,2</u>	< 0,1	0,07
		0,36	3,6		
Mica-Mg	9	-	-	9,44	10,0
Mica-Fe	8	<u>86,7</u>	<u>139,0</u>	<u>7,87</u>	8,80
		2,6	5,1	0,42	
ЗА	11	<u>4,9</u>	<u>15,4</u>	<u>3,87</u>	4,50
		0,71	1,63	0,29	
GH	9	<u>17,0</u>	<u>70,4</u>	<u>4,20</u>	4,76
		1,12	2,50	0,23	

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

## Л и т е р а т у р а

1. Бобров В.А., Гавшин В.М., Колбасин А.В., Разилов В.И. Латеральные неоднородности распределения урана в красноцветной толще по данным полевого радиогеохимического картирования. - В кн.: Радиоактивные элементы в геологических процессах. Тезисы докладов. Душанбе, 1975, с. 85-87.
2. Ножкин А.Д., Гавриленко В.А. Золото и радиоактивные элементы в полифациальных отложениях верхнего докембрия. Новосибирск, "Наука", 1976, с. 197.
3. Пузанков Ю.М., Бобров В.А., Дучков А.Д. Радиоактивные элементы и тепловой поток земной коры Камчатки. Новосибирск, "Наука" (в печати).
4. Шоу Д.М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород. М., "Недра", 1969, с. 208.
5. Flanagan F.J. 1972 values for international geochemical reference samples. - "Geochimica et Cosmochimica Acta", 1973, vol. 37, No 5, pp. 1189-1200.
6. Соборнов О.П., Поляков А.И. Содержания радиоэлементов в международных геохимических стандартах и отечественных стандартных образцах горных пород. - "Геохимия", 1975, №2, с. 307-312.
7. Соборнов О.П. Содержания естественных радиоактивных элементов в международных и отечественных стандартах горных пород. - В кн.: Радиоактивные элементы в геологических процессах. Тезисы докладов. Душанбе, 1975, с. 204-205.
8. Бобров В.А., Гофман А.М. Лабораторный гамма-спектрометрический анализ естественных радиоактивных элементов (методические разработки). Новосибирск, 1971, с. 67.

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

## ПЕРВИЧНАЯ ОБРАБОТКА ГАММА-СПЕКТРОВ С ПОМОЩЬЮ ЭВМ

В настоящее время в практике нейтронно-активационного анализа широко применяются анализаторы с числом каналов до нескольких тысяч и полупроводниковые детекторы с высоким разрешением. Оперативная обработка большого количества получаемого экспериментального материала становится в таком случае одним из главных, если не решающим условием успешного проведения многоэлементного нейтронно-активационного анализа. Пути возможной реализации обработки гамма-спектров на ЭВМ рассматривались различными авторами. Перечень работ, посвященных данному вопросу, можно найти в [1 и 4].

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

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

$$\begin{aligned} \text{сд}(j) &< 0 \\ \text{сд}(j-I) &> \text{сд}(j) < \text{сд}(j+I) \end{aligned} \quad (I)$$

$$|\text{сд}(j)| > k \times \Phi \{p(j), p(j-I), p(j+I)\},$$

где:  $p(j)$  - счет в канале  
 $\text{сд}(j)$  - вторая производная в канале  $j$   
 $\Phi$  - линейная комбинация счета [5]  
 $k$  - численный "коэффициент выделения".

Уменьшая величину коэффициента "к", можно выделять слабые фотопики, но при этом, как показала практика, резко увеличивается количество ложных пиков, особенно в условиях плохой статистики. Для уменьшения количества ложных срабатываний гамма-спектр предварительно подвергается процедуре сглаживания.

Сравнение качества сглаживания сложных спектров полиномами степени 3, 5, 7 при длине отрезка описания от 5 до II точек подтвердило уже неоднократно отмечавшийся в литературе факт-результат сглаживания конкретным полиномом оказывается различным для разных участков одного и того же спектра. При малом числе точек сглаживания хорошо выделяются фотопики (без существенного их искажения), но в промежутках между пиками такое сглаживание зачастую оказывается малоэффективным. Увеличение же числа точек сглаживания вызывает уширение пика, снижает его амплитуду, на границах пика появляются выбросы, которые вызывают ложные срабатывания программы поиска. Предлагаемые в литературе методы выбора количества точек сглаживания в зависимости либо от радиуса кривизны обрабатываемого участка спектра, либо от номера канала не всегда оказываются эффективными [1].

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

Следует отметить, что алгоритм поиска, основанный на применении условия (1), выделяет два соседних фотопика, если между ними наблюдается выраженный минимум - седловина.

Для анализа структуры фотопика (простой или сложный) необходимо знать положение его границ, а также положение границ соседних пиков. Программой формируется массив  $D [ , ]$ , куда записываются адреса вершин фотопиков и их левых границ.левой границей считаем канал  $j$  на склоне фотопика, для которого выполняется условие:

$$p(j) > p(j+1) - \sqrt{p(j+1)} \quad (2)$$

Аналогично определяется положение правых границ фотопиков.

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

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

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

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

$$n_4 > n_6 \quad (3)$$

где:  $n_4$  - правая граница пика  $i$   
 $n_6$  - левая граница пика  $i + 1$ .

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

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

Для облегчения расшифровки спектра, а также для визуального контроля качества проведения линии фона, программа предусматривает в случае надобности возможность выведения на графопостроитель обрабатываемого спектра с выделенными пьедесталами под пиками. Пример такой выдачи приведен на рис. 1.

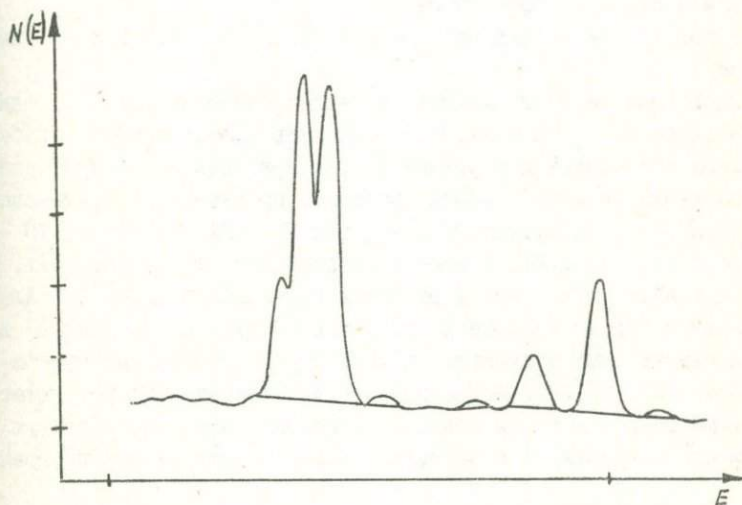


Рис. 1. Участок гамма-спектра с выделенными пьедесталами под фотопиками.

Описанный алгоритм реализован на языке Альфа. Общее время обработки одного спектра длиной 2000 каналов (считывание с магнитной ленты спектра и программы, вычисление, печать результатов)

на ЭВМ М-222 составляет 1-2 минуты (без вывода на графопостроитель). Ввиду особенностей Альфа-транслятора (под программу и числовые данные используется один куб оперативной памяти) программа составлена из двух независимо оттранслированных частей, записанных на магнитную ленту. Каждая из этих частей работает последовательно друг за другом; обмен данными между частями осуществляется через магнитный барабан. Альфа-схема части программы, проводящей поиск фотопиков и их обработку, приводится в приложении.

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

Для конкретной ЭВМ отработана методика:

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

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

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

#### Л и т е р а т у р а

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

Таблица I

Сравнение результатов обсчета содержаний элементов  
в стандартах горных пород: а - с применением описываемой программы;  
б - в тех же стандартах, приведенные в работе [2]; в - данные работы [3].

		Тантал, г/т	Гафний, г/т	Европий, г/т	Торий, г/т	Железо, %
глинистый сланец	а	$1,38 \pm 0,36$	$5,0 \pm 1,9$	$2,11 \pm 0,18$	$18,6 \pm 2,3$	$4,86 \pm 0,22$
	б	$1,39 \pm 0,48$	$4,02 \pm 0,40$	$1,15 \pm 0,20$	$18,3 \pm 1,5$	$4,16 \pm 0,41$
известняк	а	$0,19 \pm 0,09$	0,8	$0,53 \pm 0,07$	$2,33 \pm 0,89$	$0,53 \pm 0,05$
	б	$0,16 \pm 0,13$	$0,75 \pm 0,09$	$0,38 \pm 0,07$	$2,5 \pm 0,2$	$0,57 \pm 0,06$
гранодиорит	а	$0,79 \pm 0,22$	$14,6 \pm 3,4$	$2,77 \pm 0,21$	$117 \pm 7$	$3,02 \pm 0,17$
	в	1,1	12,4	3,1	110,6	3,08
базальт	а	$0,93 \pm 0,29$	$3,9 \pm 1,1$	$2,48 \pm 0,28$	$6,62 \pm 1,09$	$9,14 \pm 0,49$
	в	0,88	4,4	2,2	6,81	9,6
гранит	а	$0,73 \pm 0,20$	$6,8 \pm 1,8$	$1,69 \pm 0,15$	$26,1 \pm 2,4$	$1,79 \pm 0,11$
	в	0,91	7,5	1,5	25,2	1,96

3. Flanagan F.J., U.S. Geological Survey standarts-II First compilation of data for the nev U.S.G.S. rocks,"Geochim. Cosmochim.Acta", 1969, v. 33, p. 81-120.
4. Sterlinski S. A metod for resolution enhancement of interfering peaks in Ge (Li) gamma-ray spectra,"J.Radioanal. Chem," 1976, v. 31, p. 195-226.
5. Verheijke M.L. A computer program in ALGOL-60 for the location and evaluation of peak in Ge (Li) gamma-ray spectra.- "J.Radioanal. Chem.", 1972, v. 10, p. 299-314.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

НАЧАЛО

ВЕЩ СК,\*АЛЬФА\*;

ЦЕЛЫЙ МАССИВ Д[1:2,1:100];

МАССИВ Р,В,В1[-3:2044],С[1:3],А[1:4,1:5],Х[1:4],  
СС[1:13],В[1:5],В1[1:5];

ЦЕЛЫЙ I, J, K, H, H1, H2, H3, H4, H5, H6, M, HK, Ц;

БАРАБАН В, В1, В1;

ПРОЦЕДУРА СГ(Р);

НАЧАЛО

ДЛЯ I:=1,...,HK ЦИКЛ P[I]:=LN(P[I]+1);

ДЛЯ I:=7,...,HK-3 ЦИКЛ P[I-3]:=(-2\*(P[I+3]+P[I-3])+  
3\*(P[I-2]+P[I+2]))+6\*(P[I-1]+P[I+1])+7\*P[I])/21;

ДЛЯ I:=HK-3 ШАГ -1 ДО 1 ЦИКЛ P[I+3]:=EXP(P[I]);

КОНЕЦ;

ВЕЩ ПРОЦЕДУРА СД(J);

СД:=-P[J-1]+2\*(P[J-2]-P[J]+P[J+2])-P[J+1];

ВЕЩ ПРОЦЕДУРА ЗН(J);

ЗН:=X[1]+X[2]\*(J-H3)+X[3]\*(J-H3)+2\*X[4]\*(J-H3)+3;

ЕСЛИ \*АЛЬФА\*>0 ТО НА Л;\*АЛЬФА\*:=5;Ц:=0;

Л: ВВОД (В);

ВЫВОД (В,ИСТИНА);

В1[ ]:=В[ ];М:=В[5];Ц:=Ц+1;HK:=В[4]-В[3]+1;

К:=0;Д[ , ]:=0;С[ ]:=0;I:=7;

С П 0175(0016,Р,Р,0,М);

```

СГ(P);В[:]=P[:];
Л1:
I:=I+1;C[1]:=C[2];C[2]:=C[3];C[3]:=СД(I);
ЕСЛИ C[2]<0 AND C[1]>C[2] AND C[3]≥C[2] ТО
НАЧАЛО
СК:=SQRT(P[I-2]+4×(P[I-3]+P[I-1]+P[I+1])+P[I]);
ЕСЛИ ABS(C[2])>1,3×СК ТО
НАЧАЛО
K:=K+1;Д[1,K]:=I-1;
КОНЕЦ
КОНЕЦ;
ЕСЛИ I<НК-8 ТО НА Л1;
ДЛЯ I:=1,...,K ЦИКЛ
НАЧАЛО
J:=Д[1,I]-2;
ПОКА P[J]>P[J-1]+SQRT(P[J-1]) ЦИКЛ J:=J-1;
Д[2,I]:=J-1;
КОНЕЦ;
Д[2,K+1]:=НК;I:=0;
ЛЛ:
I:=I+1;СГ[13]:=0;Н2:=Д[2,I];
Л2:
J:=Д[1,I]+2;СГ[13]:=СГ[13]+1;
ПОКА P[J]>P[J+1]+SQRT(P[J+1]) ЦИКЛ J:=J+1;
Н4:=J+1;Н3:=Д[1,I];Н6:=Д[2,I+1];
ЕСЛИ Н4>Н6 ТО
НАЧАЛО
I:=I+1; НА Л2;
КОНЕЦ;
СГ[6]:=СИГМА*(J,Н2,Н4,P[J]);
СГ[7]:=(P[Н2]+P[Н4])×(Н4-Н2+1)/2;
СГ[8]:=СГ[6]-СГ[7];
СГ[9]:=SQRT(СГ[6]+СГ[7]);
J:=(Н4-Н2)/2;Н1:=Н2-J;Н5:=Н4+J;
СГ[10]:=0;СГ[2]:=Н3;
ЕСЛИ Н1<J OR Н5>Н6 ТО НА Л4;

```

ДЛ $\bar{A}$  J:=1,...,4 ЦИ $\bar{K}$ Л  
 НАЧАЛО  
 A[J,5]:=\*СИГМА\*(M,H1,H2,P[M] $\times$ (M-CC[2]) $\dagger$ (J-1))+  
 \*СИГМА\*(M,H4,H5,P[M] $\times$ (M-CC[2]) $\dagger$ (J-1));  
 ДЛ $\bar{A}$  H:=1,...,4 ЦИ $\bar{K}$ Л  
 A[J,H]:=\*СИГМА\*(M,H1,H2,(M-CC[2]) $\dagger$ (J+H-2))+  
 \*СИГМА\*(M,H4,H5,(M-CC[2]) $\dagger$ (J+H-2));  
 КОНЕЦ;  
 C П 0100(4,A[1,1],X[1]);  
 ДЛ $\bar{A}$  J:=H1,...,H2,H4,...,H5 ЦИ $\bar{K}$ Л  
 НАЧАЛО  
 СК:=ЗН(J);  
 ЕСЛИ ABS(СК-P[J])>2 $\times$ SQRT(P[J]) ТО НА Л4;  
 КОНЕЦ;  
 ДЛ $\bar{A}$  J:=H2,...,H4 ЦИ $\bar{K}$ Л  
 НАЧАЛО  
 P[J]:=ЗН(J);  
 CC[10]:=CC[10]+P[J];  
 КОНЕЦ;  
 НА Л5;  
 Л4:  
 ДЛ $\bar{A}$  J:=H2,...,H4 ЦИ $\bar{K}$ Л  
 НАЧАЛО  
 P[J]:=P[H2]+(P[H4]-P[H2]) $\times$ (J-H2)/(H4-H2);  
 CC[10]:=CC[10]+P[J];  
 КОНЕЦ;  
 CC[13]:=CC[13]+100;  
 Л5:  
 CC[11]:=CC[6]-CC[10];  
 CC[1]:=I;CC[3]:=H4;CC[4]:=H5;  
 CC[5]:=H6;CC[12]:=P[H3];  
 ДЛ $\bar{A}$  J:=2,...,5 ЦИ $\bar{K}$ Л  
 CC[J]:=CC[J]+B[3]-1;  
 ДЛ $\bar{A}$  J:=1,...,13 ЦИ $\bar{K}$ Л  
 НАЧАЛО  
 Ц И C M(9 $\times$ J,CC[J],0,0);  
 КОНЕЦ;

Б У К М (125);  
ЕСЛИ Г<К ТО НА ЛЛ;  
В1[:]=Р[:];  
ЕСЛИ Ц=1 ТО  
НАЧАЛО  
К О Д (057,1700,3333,д[2,100]);  
К О Д (056,ц,0001,ц);  
КОНЕЦ  
ИНАЧЕ  
НАЧАЛО  
К О Д (057,1700,3333,д[2,100]);  
К О Д (056,ц,0020,ц);  
КОНЕЦ;  
НА Л;  
КОНЕЦ \*

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

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

Ранее нами были разработаны различные варианты спектрохимического метода определения золота, который позволял определять его до  $n \cdot 10^{-8}\%$  в породах, минералах, природных водах [1]. Бурное развитие в 60-70 годах атомно-абсорбционного анализа, в частности, появление графитовой кюветы (беспламенный способ атомизации) позволило существенно упростить схему получения концентрата для определения элементов, да и само определение.

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

Для вскрытия твердых образцов использовалось кислотное разложение; золото извлекалось смесью азотной и соляной кислот в отношении 1:3 (царской водкой), серебро - азотной кислотой и царской водкой. Полное разрушение силикатной основы проводилось плавиковой кислотой. Многолетний опыт работы, а также опыты с активным золотом <sup>198</sup>Ау дают возможность говорить о том, что золото и серебро при кислотном разложении проб практически полностью переходят в раствор. Тонкое измельчение проб (до 200 меш) исключает потери элементов за счет кварцевых, окисных пленок. Нами установлено, что наблюдаемая на практике "непол-

нота" извлечения обусловлена потерями за счет сорбции элементов на нерастворимом остатке (рис.1). Потери за счет сорбции увеличиваются с увеличением навески, времени контакта раствора с нерастворимым остатком и зависят от характера образца. Особенно значительны потери для проб, содержащих глинистое вещество - это разное по составу сланцы (табл.1).

Таблица 1  
Сорбция золота нерастворимым остатком сланцев

Характер пробы	Определено золота в % от общего содержания			
	непрокаленная проба		прокаленная проба	
	нераств. остаток	фильтрат	нераств. остаток	фильтрат
Черный углеродистый глинистый сланец	32	18	6	94
Черный углеродистый сланец	80	20	3	97
Кристаллический сланец	25	75	3	97

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

Метод атомной абсорбции при использовании непламенных атомизаторов выявляет довольно низкие концентрации элементов: золота - 0,001 мкг/мл., серебра - до 0,0001 мкг/мл. Однако прямое определение в растворе непосредственно после разложения геологических образцов, как правило, невозможно из-за помех от сопутствующих элементов. Особенно велики помехи от натрия, железа, меди, никеля, кобальта. Поэтому определение микроконцентраций и серебра и золота возможно только после предварительного отделения их от сопутствующих

элементов. Для отделения, а также и концентрирования золота и серебра мы использовали экстракцию. С этой целью были испытаны ряд экстрагентов: органические сульфиды (ОС) – нефтяные сульфиды и дибутилсульфид; соль четвертичного аммониевого основания – тетраоктиламмонийбромид (ТОАБ); октилапилин (ОА) и ди-2-этилгексилдитиофосфорная кислота (Д2ЭГДТФК). Использовались растворы экстрагентов в толуоле. Было весьма заманчиво концентрировать элементы одним экстрагентом в один экстракт, тем более, что при определении в графитовой кювете взаимного влияния друг на друга обнаружено не было.

Ранее [2] нами была изучена экстракция золота ТОАБом в зависимости от различных факторов. Было установлено, что золото весьма эффективно экстрагируется ТОАБом (рис.2). Коэффициент распределения  $D$  (отношение концентрации вещества в органической фазе к концентрации его в водной фазе) имеет значение порядка 1000, а в солянокислой среде он не изменяется в широком интервале концентрации кислоты. Серебро экстрагируется из этой среды с меньшим  $D$  (рис.2). Тем не менее до концентрации кислоты 4 моль/л  $D$  остается таким, что до  $\lambda$  (соотношение фаз водной к органической) равным 4 извлечение серебра составляет 95%. Из сопутствующих элементов существенное влияние на экстракцию оказывает железо (рис.3, табл.2). Использовался 0,01 моль/л раствор ТОАБ в толуоле. Помехи при извлечении золота можно избежать уменьшением концентрации кислоты в водной фазе (рис.3). При экстракции серебра помехи от железа весьма серьезны даже при небольших содержаниях в пробе (табл. 2). Таким образом, совместное отделение золота и серебра в один экстракт раствором ТОАБ возможно только для образцов, содержащих железа меньше 1%.

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

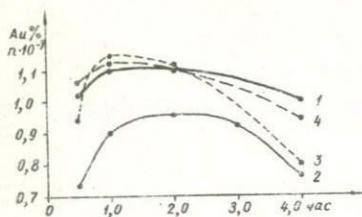


Рис. 1 Результаты определения золота в зависимости от времени обработки образца кислотой и величины навески (на примере гранита), 1, 2 - царская водка (навески 10 и 100г соответственно); 3, 4 -  $\text{HBr}$  +  $\text{NaBrO}_3$  (навески 10 и 5 г соответственно).

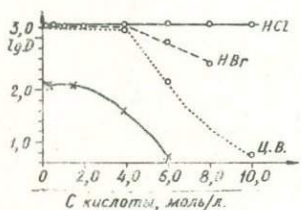


Рис. 2 Зависимость коэффициента распределения элементов от концентрации кислоты в водной фазе  $C_{\text{Me}} = 0,1$  мкг/мл;  $\lambda = 1$ , время экстракции = 1 мин;  $C_{\text{ТОАБ}} = 0,01$  моль/л;  $\text{oo} - \text{D}_{\text{Au}}$   
 $\text{xx} - \text{D}_{\text{Ag}}$

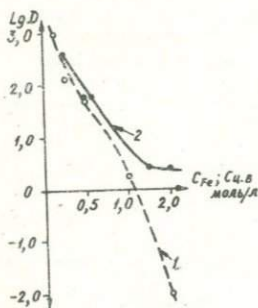


Рис. 3 Зависимость коэффициента распределения золота от концентраций: 1 - железа в водной фазе;  $C_{\text{HCl}} = 2$  моль/л; 2 -  $\text{HCl}$ ,  $C_{\text{Fe}} = 1,0$  моль/л

Таблица 2

Влияние сопутствующих элементов  
на экстракцию серебра

(серебро: металл = 1:1000; отношение фаз = 1; время экстракции  
- 1 мин; введено 5 мкг серебра)

элемент	извлечено серебра, мкг		
	ТОАБ	ОА	ДЭЭДТФК
никель	4,1	4,8	5,05
железо	0,5	4,6	4,9
кадмий	4,96	4,98	5,01
кобальт	4,95	4,8	5,02
медь	4,8	5,03	4,98

Таблица 3

Результаты определения золота и  
серебра из одной навески.

(введено 0,01 мкг золота  $-1 \cdot 10^{-7}\%$  к исходной навеске, 0,1 мкг  
серебра  $-1 \cdot 10^{-6}\%$  к исходной навеске: Навеска 10 г).

	Определено в пробе		Определено с добавкой	
	Au, $n \cdot 10^{-7}$	Ag, $n \cdot 10^{-6}$	Au, $n \cdot 10^{-7}$	Ag, $n \cdot 10^{-6}$
Гранит	2,6 (15; 16,1)	1,2 (15; 15,2)	3,7 (5; 17,4)	2,1 (5; 15,8)
Сланцевая порода	0,8 (7; 18,8)	1,1 (7; 17,2)	1,7 (5; 19,6)	1,9 (5; 18,3)

Примечание: первая цифра в скобках - число определений, вторая - коэффициент вариации.

В выбранных условиях (концентрация соляной кислоты 2 моль/л, концентрация экстрагента 0,5 моль/л,  $\lambda = 100$ ) золото извлекается практически полностью. Сопутствующие элементы экстракцию не уменьшают. Серебро извлекается ОА с коэффициентом распределения порядка 150-200. Снижается извлечение из растворов, содержащих соляную кислоту выше 4 моль/л. Из сопутствующих элементов заметное влияние на экстракцию оказывает железо (табл.2). Заметно снижает извлечение кобальт. Следовательно, использовать ОА для совместного извлечения золота и серебра в один экстракт можно только при анализе проб простых по составу и с незначительным содержанием железа и кобальта.

В Институте физико-химических основ переработки минерального сырья (ИФХИМСе) для экстракции золота и серебра были предложены дитиофосфорные кислоты. Из работ [3,4] известно, что диалкилдитиофосфорная кислота экстрагирует серебро с  $D \approx 2000$  из разных сред, в том числе и из солянокислой. Наши эксперименты, проведенные в условиях близких к нашим реальным растворам, подтверждают данные авторов. Даже при  $\lambda = 100$  после экстракции серебра в водной фазе практически не обнаруживается. Сопутствующие элементы на экстракцию не влияют. Золото же экстрагируется заметно хуже,  $D$  - не более 150, причем экстракция резко снижается, если в растворе присутствуют железо, никель, кобальт, медь более 1% мг/мл каждого.

Последние годы в литературе появилось много работ по экстракции золота и серебра органическими сульфидами. Разработаны методики, в которых отделение золота и серебра проводится экстракцией ОС [5,6]. Этот класс экстрагентов привлекает своей высокой эффективностью и избирательностью по отношению к золоту и серебру. Мы использовали 0,02 моль/л раствор дибутилсульфида в толуоле и 0,1 моль/л раствор нефтяных сульфидов. Золото практически полностью извлекается из растворов, полученных после разложения проб царской водкой и перевода солей в хлориды при  $\lambda = 50$ . Серебро из таких (солянокислых) растворов практически не экстрагируется. Но с высоким  $D$  оно извлекается из азотнокислых растворов до концентрации кислоты 1,5 - 2 моль/л.

Была опробована следующая схема определения элементов из одной навески с последовательным извлечением: навеска 5-10г обрабатывается азотной кислотой в два приема по 20-25 мл, отфильтровывается нерастворимый остаток (количественно), который озоляется и далее обрабатывается царской водкой также в два приема по 10-15 мл. Смесь пробы с царской водкой упаривается до влажных солей, которые обрабатываются 2-3 раза концентрированной  $HCl$  для перевода их в хлориды. Соли растворяются в 1,0-1,5 моль/л соляной кислоте, отфильтровывается нерастворимый остаток. Таким образом, в ходе анализа получается 2 раствора: азотно-кислый, из которого экстрагируется серебро; и солянокислый, из которого извлекается золото. В полученных экстрактах золото и серебро определяются атомно-абсорбционным методом или распылением в пламя или в графитовой кювете в зависимости от содержания элементов в пробе. Пламенный вариант позволяет определять уверенно до  $5 \cdot 10^{-6}\%$ , вариант с графитовой кюветой до  $1 \cdot 10^{-8}\%$ .

Описанная схема не безупречна. Практика показала, что при снижении концентрации серебра в водной фазе ниже 0,05 мкг/мл резко падает воспроизводимость определений. Некоторые исследователи (Г.А. Валд, автореферат кандидатской диссертации, 1975г.) полагают, что это происходит из-за помех хлор-иона. В лаборатории, где постоянно проводятся работы с соляной кислотой таких помех избежать трудно. При определении золота, когда его концентрации в водной фазе ниже 0,1 мкг/мл, возрастают потери золота за счет восстановления и сорбции на нерастворимом остатке пробы, стенках посуды. Эксперименты с активным золотом  $^{198}Au$  показали, что такие потери составляют 10 и более процентов. Чтобы избежать потерь, нужно в растворе постоянно иметь окислитель (мы использовали 2,0 моль/л соляную кислоту, насыщенную хлором). А при контакте водной фазы, имеющей окислитель, с органической фазой происходит окисление сульфидов. Органическая фаза меняется по составу. Несмотря на то, что продукты окисления - сульфосоли - также экстрагируют золото, степень извлечения меняется, поскольку изменяется коэффициент распределения. При требуемой степени

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

Таким образом, в результате проведенных исследований мы остановились на следующей схеме определения кларковхн содержаний золота и серебра: – навеска пробы 5–10 г обрабатывается царской водкой в два приема по 15–20 мл. Пробн, содержащие глинистое вещество – сланцы – предварительно прокаливаются при 600–800°C в течение 2 часов. Смесь после слабого кипячения в течение часа упаривается до влажных солей, которые переводятся в хлоридн обработкой 3–4 раза концентрированной соляной кислотой, насыщенной хлором. Отделяется нерастворимый остаток. Фильтрат доводится до определенного объема (до 100 мл). И золото и серебро находятся в растворе в виде хлорокомплексов  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{AgCl}_2]^-$ . Концентрация рабочих растворов по соляной кислоте примерно 2 – 1,5 моль/л. Из фильтрата отбирается аликвотная часть 10–20 мл для определения серебра, а в остатке раствора определяется золото. Серебро экстрагируется ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислотой, 0,01 моль/л раствором в толуоле, а золото 0,01 моль/л раствором ТОАБ или ТАБАХ (триалкилбензиламмонийхлорид). Экстракционное концентрирование серебра проводится в градуировочных пробирках со шлифными пробками, а золото – в мерных колбах также со шлифными пробками. После перемешивания в течение 1 мин. и расслаивания фаз органическая фаза выводится фоновой кислотой в узкое горлышко колбы для замеров.

Были проверены на устойчивость стандартные растворы водные и органические, относительно которых ведутся замеры. Для этого были приготовлены большие объемы растворов концентрации от 0,01 до 10 мкг/мл и по золоту и по серебру. И водные и органические растворы сравнивались с вновь приготовленными перед замером. Тенденции к уменьшению концентрации элементов в органических растворах не отмечено. Наблюдались отклонения не выше 4% как в сторону завышения, так и в сторону занижения. Эти изменения мы объясняем недостаточной точностью приготовления растворов. Наблюдения за водными растворами золота показали, что наиболее устойчивы растворы в буферной смеси: на 200 мл раствора 2 мл

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

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

Таким образом:

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

Пределы обнаружения для золота  $1 \cdot 10^{-8}\%$ ; для серебра  $1 \cdot 10^{-7}\%$ . Относительная квадратичная ошибка определений 10-25% в зависимости от содержания элементов в пробе.

Принятая схема определения отличается простотой, экспрессностью.

## Л и т е р а т у р а

1. Цимбалист В.Г. Спектрохимический метод определения микроколичеств золота. - В кн.: "Анализ и технология благородных металлов". М., "Металлургия", 1971, с.310-317.
2. Цимбалист В.Г., Васильева А.А., Пещевецкий Б.И. Экстракция золота тетраактиламмонийбромидом. "Известия СО АН СССР", серия хим. наук, 1972, №2, с.58-64.
3. Юхин Д.М., Левин И.С., Мешкова Н.М., Козлова Н.Е. Отделение серебра от сопутствующих металлов экстракцией ди-2-этилгексилдитиофосфатом висмута "ИАХ", т. 30, в.2, 1975, с.261-264.
4. Балакирева Н.А., Новосельцева Л.А., Левин И.С. Экстракция золота ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислотой "ИАХ", т.30, в.4, 1975, с.684-688.
5. Хлебникова А.А. Атомно-абсорбционное определение золота в горных породах с применением экстракции сульфидами нефти. - В кн.: Ежегодник за 1974 (отчет о работе Института геохимии СО АН СССР). Новосибирск, "Наука", с.344-346.
6. Хлебникова А.А., Торгов В.Г. Атомно-абсорбционное определение серебра с предварительной экстракцией сульфидами нефти "ИАХ", 1976, т. 31, в.6, 1976, с.1090-1093.

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

Несмотря на свою относительную молодость, атомно-абсорбционная спектрофотометрия как аналитический метод получила широкое распространение в лабораторной практике, что объясняется рядом присущих ей достоинств [1, 2, 3]. Атомно-абсорбционные спектрофотометры в массовом порядке выпускаются целым рядом зарубежных фирм. Освоен выпуск атомно-абсорбционных спектрофотометров и в СССР. Так, Киевским заводом аналитических приборов выпускается однолучевой атомно-абсорбционный спектрофотометр С-302.

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

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

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

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

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

I. При определениях титана, алюминия, железа, марганца, магния, кальция в ходе полного силикатного анализа навеска пробы 0,5 г сплавляется в платиновом тигле с 3 г карбоната натрия при температуре 900°C; сплав выщелачивается 30 мл разбавленной 1 : 1 соляной кислоты и после отделения окиси кремния переводится в колбу ёмкостью 200 мл. После определения титана из раствора отбирается аликвота 50 мл и переводится в колбу ёмкостью 200 мл, откуда определяются алюминий, железо, марганец, магний, кальций. Растворы сравнения готовятся разложением в аналогичных условиях серии навесок стандартных горных пород - СТ-1, СТ-2, СТ-3, СТД-1, СА-1, СИ-1. Для повышения точности определений все рабочие и стандартные растворы содер-

Таблица 1

Оптимальные условия измерений на  
спектрофотометре "Сатурн"

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

Элемент	Линия, нм	Барабан, дей.	Ток ЛСП-1, ма	Щель, мм	Окислитель	Ацетилен л/час	Чувст. мкг/мл	Пред. обн. мкг/мл
Молибден	313,3	339	30	0,2	Зак. азота	330	0,15	0,03
Марганец	279,5	289	30	0,2	Воадух	140	0,06	0,02
Железо	248,3	240	30	0,1	Воадух	140	0,12	0,03
Титан	264,3	416	30	0,5	Зак. азота	330	2,5	0,60
Кобальт	240,7	231	30	0,2	Воадух	135	0,08	0,04
Никель	232,0	217	30	0,1	Воадух	140	0,10	0,05

жат одинаковые количества соляной кислоты — 10%. При определении кальция для подавления химических помех в рабочие и стандартные растворы вводится стронций в количестве 1 мг/мл.

2. Для определения натрия и калия навеска пробы 0,1 г разлагается в платиновой чашке смесью плавиковой (5 мл) и хлорной (5 мл) кислот. После отгонки хлорной кислоты и перевода перхлоратов в хлориды выпариванием с 10 мл соляной кислоты содержимое чашки переводится в колбу ёмкостью 200 мл. Растворы сравнения также готовятся разложением серии навесок стандартных горных пород. Все растворы содержат 10% соляной кислоты; для подавления ионизационных помех в растворы добавляется литий в количестве 1 мг/мл. Минимально определяемые концентрации макроэлементов в горных породах при использовании вышеприведенных методик химической подготовки даны в таблице 2.

3. При определении в пробах горных пород микроэлементов (лития, рубидия, меди, бериллия, стронция, цинка, кадмия, свинца, хрома, молибдена, кобальта, никеля) навеска пробы 0,5 г разлагается в платиновой чашке смесью 10 мл плавиковой и 10 мл хлорной кислот с последующим переводом в хлориды выпариванием с 10 мл соляной кислоты. Содержимое чашки переводится в колбу ёмкостью 50 мл; все растворы также содержат 10% соляной кислоты. Растворы сравнения готовят из хлоридов соответствующих металлов марки "х.ч."; содержания определяемых элементов в ряду стандартных растворов — 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 мкг/мл.

В качестве противоионизационного буфера при определениях лития, рубидия, стронция, добавляется цезий (1 мг/мл). В связи с тем, что стронций определяется в высокотемпературном пламени ацетилен-закись азота, противохимический буфер не нужен. Минимальные концентрации микроэлементов, определяемые при применении данной методики химической подготовки проб горных пород, приведены в таблице 3. В случае обнаружения в рабочих растворах повышенных концентраций как микроэлементов, так и перечисленных выше макроэлементов, выходящих за пределы используемого ряда стандартных растворов, производится их разбавление 10% раствором соляной кислоты, содержащим необходимые буферные добавки (а в случае макроэлементов и соответствующие количества карбоната натрия). Для увеличения линейности калибровочных графиков при определениях повышенных содержаний элементов рекомендуется

Таблица 2

Минимальные определяемые на приборе "Сатурн"  
концентрации макро- и микроэлементов в составе  
горных пород (в  $\cdot 10^{-3}$  вес. %).

Na	K	Mg	Ca	Al	Mn	Fe	Ti	Li	Rb
2,0	1,2	0,48	8,0	48,0	13,2	4,8	148,0	0,02	0,2
Cu	Be	Sr	Zn	Cd	Pb	Cr	Mo	Co	Ni
10,09	0,05	0,2	0,08	0,1	10,6	0,3	10,3	0,4	0,5

Таблица 3

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

Li	Na	K	Rb	Cu	Be	Mg	Ca	Sr	Zn
0,1	10,0	6,0	1,0	0,45	0,25	3,0	50,0	1,0	0,4
Cd	Al	Pb	Cr	Mo	Mn	Fe	Ti	Co	Ni
0,5	15,0	3,0	1,5	1,5	1,0	1,5	30,0	2,0	2,5

работать с развернутой перпендикулярно оптической оси прибора горелкой.

4. При определениях в составе природных вод макроэлементов кальция, магния, натрия и калия измерения проводятся непосредственно из проб вод; в случае необходимости пробы разбавляются дистиллированной водой. Растворы сравнения готовятся из хлоридов соответствующих элементов; стандартный ряд растворов со - держит 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 мкг/мл определяемых металлов. Как рабочие, так и стандартные растворы содержат в качестве противоионизационного буфера литий и в качестве противохимического буфера - стронций в количествах 1 мг/мл. Для определения в составах природных вод микроэлементов - лития, рубидия, меди, бериллия, стронция, цинка, кадмия, алюминия, свинца, хрома, молибдена, марганца, железа, титана, кобальта, никеля - проводится их предварительное концентрирование из 1 л фильтрованной воды выпариванием до сухого остатка. Разложение сухих остатков и приготовление растворов сравнения ведется также, как при определении микроэлементов в составе горных пород; объем конечного раствора 50 мл. В качестве противоионизационного буфера используется цезий (1 мг/мл). Минимальные определяемые по данной методике концентрации элементов в составе природных вод приведены в таблице 3.

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

#### Л и т е р а т у р а

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

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

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

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

Установка состоит из трёх основных узлов (рис. 1): блока облучения, блока детектирования и системы транспортировки пробы в позиции облучения и измерения.

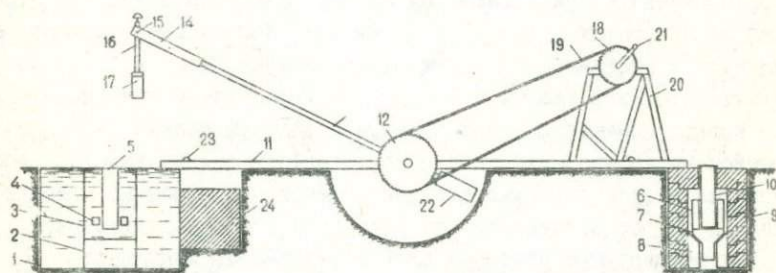


Рис. 1. Схематическое изображение полевой нейтронно-активационной установки. I - бак, 2 - основание блока источников, 3 - блок источников, 4 - источник нейтронов, 5 - рабочий канал, 6 - монокристалл, 7 - фотоэлектронный умножитель, 8 - центрирующий вкладыш, 9 - защитный домик, 10 - стакан, 11 - основание, 12 - ведомая зубчатка, 13 - штанга, 14 - вилка штанги, 15 - ось, 16 - захват, 17 - проба, 18 - ведущая зубчатка, 19 - цепь, 20 - стойка, 21 - рукоятка, 22 - противовес, 23 - амортизатор, 24 - свинец.

Блок облучения представляет собой стальной бак (I) размером

70x70 см и высотой 50 см. В этот бак фиксированно устанавливается основание (2) блока источников, а на него — собственно блок источников нейтронов (3). Блок (2) изготовлен целиком из оргстекла; блок (3) в зависимости от назначения может представлять собой или блок-замедлитель нейтронов, или блок быстрых нейтронов (см. ниже). В блоке (3) имеется два вертикальных канала, в которые устанавливаются нейтронные источники (4). Центральный рабочий канал (5) имеет диаметр около 70 мм и служит для помещения пробы на активацию. Свободное пространство в баке после установки блоков (2) и (3) заполняется водой.

Блок детектирования состоит из гамма-сцинтиллятора и регистрирующего прибора. Гамма-сцинтиллятор представляет собой сборку, состоящую из монокристалла (6) иодистого натрия, активированного таллием, размером 160x200 мм с колодцем диаметром около 70 мм, и фотоэлектронного умножителя (7) ФЭУ-49. Монокристалл и ФЭУ помещены в свинчивающуюся обойму. Защитный домик (9) выложен из свинцовых колец высотой 5-7 см. Кольца имеют совмещающиеся пазы и выступы, что исключает появление щелей и просветов в защите. Толщина защиты — 10 см. В центральное отверстие верхнего кольца помещается тонкостенный дюралевый стакан (10), опирающийся на кольцо закраиной и не достигающий до дна колодца монокристалла несколько миллиметров. Стакан предохраняет монокристалл и ФЭУ от сотрясений при установке пробы на измерение.

Регистрирующим прибором служит анализатор импульсов АИ-128-2 с выводом информации на цифропечать. Питание анализатора осуществляется в полевых условиях от электробензоагрегата мощностью 1-2 квт, питание ФЭУ — от сухих батарей.

Система транспортировки проб — ручная, механическая. Она смонтирована на основании (11) из стального уголка и укрепляется с помощью болтов на коробке блока источника и на защитном домике. В центральной части основания укреплена ведомая зубчатка (12), на которую жёстко посажена штанга (13), оканчивающаяся П-образной вилкой (14). На оси (15) укреплен захват (16), имеющий три пружинных лапки для удержания баночки с пробой или держателя керна (17). Захват приводится в действие нажатием его головки. Ведомая зубчатка связана с ведущей (18) цепью (19) и крепится на стойке (20). Вся система приводится в действие рукояткой (21). При переносе пробы из одной позиции в другую она

описывает полукружность, сохраняя при этом вертикальное положение, и в верхней точке проходит в растворе П-образной вилки.

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

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

Установка предназначена для анализа проб (порошковых и щебёнки), а также керны диаметром  $\sim 40$  и  $\sim 60$  мм на алюминий, кремний и натрий.

Нейтронно-активационное определение алюминия основано на ядерной реакции  $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$ , идущей на тепловых нейтронах, а кремния — на реакции  $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$ , идущей на быстрых нейтронах. В результате этих реакций образуется один и тот же изотоп — алюминий-28. Как известно, для отдельного определения этих элементов пробу необходимо облучать дважды: один раз потоком медленных, а второй раз — потоком быстрых нейтронов (в кадмиевом экране).

Градуировка установки по алюминию и кремнию производится эталонными пробами из окислов этих элементов. Изготовлено по два эталона весом по 330 г на каждый элемент. Эталоны помещаются в полиэтиленовые баночки диаметром около 70 и высотой около 120 мм (объём  $250 \text{ см}^3$ ). Наличие дублирующих эталонов даёт возможность увереннее определять необходимые коэффициенты при расчётах концентраций алюминия и кремния, а также всегда иметь запасной эталон в случае нарушения режима облучения или измерения при градуировке. Одинаковые веса эталонов упрощают расчёты.

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

Блок медленных нейтронов (блок МН) целиком изготовлен из оргстекла. Каналы для нейтронных источников расположены на диагоналях верхней плоскости блока, в 1 см от рабочего канала. Этим достигнуто наибольшее удаление источников от краёв блока (65 мм),

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

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

Убедиться в преимуществе использования двух блоков для облучения нетрудно, проанализировав известные формулы [1] для расчёта концентраций алюминия и кремния. Так, для случая, когда используется только один блок МН (облучение пробы по общепринятой методике - с кадмием и без него), формулы имеют следующие коэффициенты:

$$P_{Al_2O_3} = \frac{1A - B}{(1-k)N_{Al}} \cdot 100 = \frac{0,98A - B}{2500}, \quad (1)$$

$$P_{SiO_2} = \frac{B - kA}{(1-k)N_{Si}} \cdot 100 = \frac{B - 0,047A}{447}, \quad (2)$$

$$k = \frac{N_{Al}^{Cd}}{N_{Al}} = 0,047, \quad (3) \quad 1 = \frac{N_{Si}^{Cd}}{N_{Si}} = 0,98 \quad (4)$$

Здесь: А - скорость счёта (без фона) от пробы, облученной медленными нейтронами, В - то же по быстрым нейтронам (в кадмиевом экране),  $N_{Al}$  и  $N_{Si}$  - соответственно скорости счёта от эталонных проб из окислов алюминия и кремния после облучения их

медленными нейтронами,  $N_{Al}^{Cd}$  и  $N_{Si}^{Cd}$  - то же в кадмиевом экране.

Если же облучение проб медленными нейтронами проводить в блоке МН, а быстрыми - в блоке БН (естественно, величины  $B$ ,  $N_{Al}^{Cd}$  и  $N_{Si}^{Cd}$  необходимо взять по измерениям в этом блоке), то выражения для расчётов концентраций алюминия и кремния приобретут иной вид и другие коэффициенты:

$$P_{Al_2O_3} = \frac{A - B/l}{N_{Al} - N_{Al}^{Cd}/l} \cdot 100 = \frac{A - 0,736 B}{2630} \quad (5)$$

$$P_{SiO_2} = \frac{B - kA}{(1 - N_{Si}^{Cd}/N_{Al}^{Cd}) N_{Si}^{Cd}} \cdot 100 = \frac{B - 0,0087 A}{527} \quad (6)$$

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

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

Всё вышеизложенное привело к созданию установки с двумя блоками облучения.

Для работы были выбраны следующие временные режимы: время облучения  $t_{обл} = 9$  мин., время перерыва  $t_{пер} = 10$  сек., время измерения наведенной активности  $t_{изм} = 9,8$  мин. (по таймеру АИ-128-2). Фотопик, обусловленный алюминием-28 ( $E_{\beta} = 1,78$  МэВ), суммировался по выбранным одиннадцати каналам. Контроль стабиль-

ности каналов осуществлялся калиевым препаратом по гамма-излучению калия-40 ( $E_{\gamma} = 1,46 \text{ МэВ}$ ), при этом контролировалось не только положение пика, но и его величина.

Применяемые плутоний-бериллиевые источники (две ампулы) имеют общий выход  $8,6 \cdot 10^6$  нейтр/сек.

Пробы (порошковые и щебенка) помещались в полиэтиленовые баночки (см. выше), керн - в стаканы из оргстекла толщиной 1,5-2 мм. Большая часть стенок стаканов вырезана, оставлены лишь узкие вертикальные перемычки. В рабочем положении баночки удерживаются лапками захвата за навинчивающуюся крышку, стаканы - за специальную головку.

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

По эталонным пробам определялись коэффициенты к формулам (5) и (6), которые использовались для расчетов концентрации алюминия и кремния сначала в керне, а затем - в щебенке и порошке, полученных из этого керна. Завершающим этапом этих исследований было сопоставление данных активационного анализа проб (каждая проба анализировалась 2-3 раза) с данными химического анализа (анализы проведены Л.С. Зоркиной) и определение коэффициентов, увязывающих эти данные между собой. Впоследствии эти коэффициенты вводились в результате расчетов помимо поправок на вес проб.

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

Для определения натрия используется ядерная реакция  $^{23}\text{Na}(n, \beta)^{24}\text{Na}$ , идущая на тепловых нейтронах ( $T = 15$  час,  $E'_{\beta} = 1,4$ ;  $E'_{\gamma} = 2,75 \text{ МэВ}$ ). Нейтронно-активационная установка при

Табл. I

Воспроизводимость  
определения алюминия и кремния по НА

№ п/п	№ пробы	алюминий				кремний				Диаметр, мм
		P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	$\bar{P}$	$\Delta P$	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	$\bar{P}$	$\Delta P$	
1	I47	13,5	13,9	13,7	0,2	53,7	54,5	54,1	0,4	60
2	I50	13,0	13,9	13,4	0,45	71,8	72,1	71,95	0,15	
3	I52	10,8	11,0	10,9	0,1	67,4	68,1	67,7	0,35	
4	I56	11,1	11,6	11,3	0,25	35,0	35,8	35,4	0,4	
5	I66	14,0	12,7	13,3	0,65	33,7	36,0	34,8	1,15	
6	I68	15,9	16,0	15,9	0,05	50,0	52,0	51,0	1,0	
7	206	12,5	12,0	12,2	0,25	38,5	42,0	41,2	0,75	

Ср. квадрат. ош.  $m = 0,4\% \text{ Al}_2\text{O}_3$

$m = 0,82\% \text{ SiO}_2$

Ср. отн. кв. ош.  $\delta = 3,0\%$  отн.

$\delta = 1,6\%$  отн.

I	I70	15,9	16,2	16,0	0,15	47,4	46,6	47,0	0,4	40
2	I72	15,4	14,2	14,8	0,4	45,1	46,8	45,9	0,8	
3	I74	14,6	14,6	14,6	0,0	45,2	47,3	46,3	1,0	
4	I78	13,9	13,7	13,8	0,22	53,4	62,2	57,8	4,4	
5	I80	13,4	13,6	13,5	0,22	65,2	67,1	66,1	0,9	
6	I82	19,2	20,1	19,6	0,45	64,3	62,5	63,4	0,9	
7	I88	14,5	14,6	14,55	0,05	38,9	40,6	39,7	0,85	
8	I90	10,9	11,45	11,1	0,25	69,4	68,5	68,9	0,45	
9	I98	16,4	18,2	17,3	0,8	76,2	60,6	68,4	7,8	
10	200	9,9	10,8	10,4	0,45	88,2	83,7	85,9	2,2	
11	217	16,8	17,6	17,2	0,4	46,6	51,4	49,5	2,9	

$m = 0,4\% \text{ Al}_2\text{O}_3$

$m = 3,3 \text{ SiO}_2$

$\delta = 2,85\%$  отн.

$\delta = 5,7\%$  отн.

этом дополняется ещё двумя замедляющими блоками.

Так, блок для облучения проб и керна диаметром  $\sim 60$  мм представляет собой кассету из шести стаканов, изготовленных из оргстекла и расположенных по окружности вокруг трубки-держателя

нейтронных источников. Внутренний диаметр стаканов - около 70 мм, высота - 200 мм. В стаканы помещаются на активацию исследуемые образцы, в центральную трубку - нейтронные источники. Стаканы и трубка фиксировано устанавливаются в объёме, также изготовленную из оргстекла, а вся кассета целиком - в воду.

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

Для получения калибровочного графика по натрию использовались 14 порошковых проб пород с известными данными пламенно-фотометрического анализа, причём 10 проб проанализировано дважды. Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  составляет в них от 2 до 4,4%. Для порошковых проб и зерна диаметром 60 мм эти пробы, используемые в качестве эталонных, имели вес 330 г, для малого зерна - 175 г.

Время облучения составляло 10 час.,  $t_{\text{пер}} = 10$  час.,  $t_{\text{изм}} = 28$  мин. Перерыв в 10 часов необходим для исключения влияния марганца-56, образующегося из железа по реакции  $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$  и из марганца по реакции  $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$ . ( $T = 2,56$  час.,  $E_{\beta} = 0,84$ ;  $E_{\beta}'' = 1,81$ ;  $E_{\beta}''' = 2,13$  МэВ).

Фотопики, обусловленные линиями гамма-излучения натрия-24, суммировались по выбранным одиннадцати каналам для каждого пика. В чистый счёт (без фона) вводились поправки за вес пробы и за распад натрия-24. Как показали измерения, наведенная активность натрия-24 за 3 и 4 часа (время, необходимое для измерения соответственно шести и восьми проб) падает на 12-13 и 17-18%. Приняв условно, что падение активности за время, меньшее одного периода полураспада, происходит линейно, поправки за распад можно вносить пропорционально времени. Так, для второй измеряемой пробы поправка составляет 1,025; для третьей - 1,050 и т.д. Данные НА проб с известным содержанием натрия приводятся на рис. 2. Из рисунка видно, что корреляция скоростей счёта наведенной активности и концентрации натрия весьма удовлетворительная. Порог чувствительности оценен нами в 0,2-0,3%  $\text{Na}_2\text{O}$ .

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

Данные по воспроизводимости НА зерна приводятся в табл. 2.

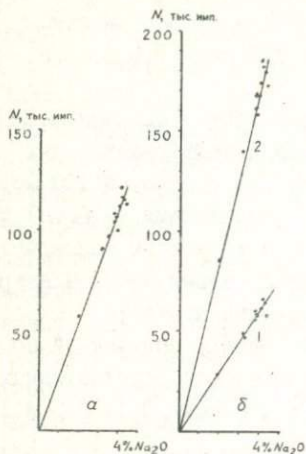


Рис. 2. Данные НА натрийсодержащих проб. а - по пику в области энергии 1,4 МэВ; б - то же 2,75 МэВ, (1), суммарная активность по обоим пикам (2).

Табл. 2

Воспроизводимость определения натрия в керне по НА

№ п/п	№ пробы	Ø 60 мм				Пробы	Ø 40 мм			
		P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	$\bar{P}$	ΔP		P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	$\bar{P}$	ΔP
1	I47	4,6	4,5	4,55	0,05	I71	4,65	4,7	4,65	0,03
2	I49	1,3	1,3	1,3	0,0	I73	5,5	5,5	5,5	0,0
3	I50	5,5	5,6	5,55	0,05	I78	4,2	4,5	4,35	0,15
4	I55	3,7	3,3	3,5	0,1	I82	0,55	0,5	0,5	0,02
5	I66	3,0	2,9	3,0	0,05	I87	8,1	8,3	8,2	0,1
6	202	0,9	0,95	0,92	0,02	220	2,3	2,4	2,35	0,05
7	203	0,27	0,27	0,27	0,0					
8	205	5,75	5,65	5,7	0,05					

$m = 0,058\% \text{ Na}_2\text{O}$

$\delta = 1,87\% \text{ отн}$

$m = 0,095\% \text{ Na}_2\text{O}$

$\delta = 2,2\% \text{ отн}$

Данная установка может быть использована для определения фтора. Нейтронно-активационное определение фтора основано на ядерной реакции  $^{19}\text{F} (n, \alpha) ^{16}\text{N}$ , ( $T = 7,3$  сек,  $E'_\alpha = 6,13$ ;  $E''_\alpha = 7,1$  МэВ), идущей на быстрых нейтронах.

Облучение проб быстрыми нейтронами проводилось нами в блоке быстрых нейтронов. В качестве детектора использовались два монокристалла иодистого натрия диаметром 150 и высотой 100 мм, совмещенных торцами (расстояние между кристаллами  $\sim 70$  мм). Применение двух детекторов вызвано тем, что геометрия монокристалла с колодцем, хорошо разрешающая линии алюминия-28 и натрия-24, слабо разрешает жесткое гамма-излучение азота-16.

На рис. 3 приводится калибровочный график, полученный по двум независимым измерениям, для искусственных проб, составленных из смеси цемента и флюорита ( $\text{Ca F}_2$ ), и содержащих 0,1; 0,5 и 1,0% F.

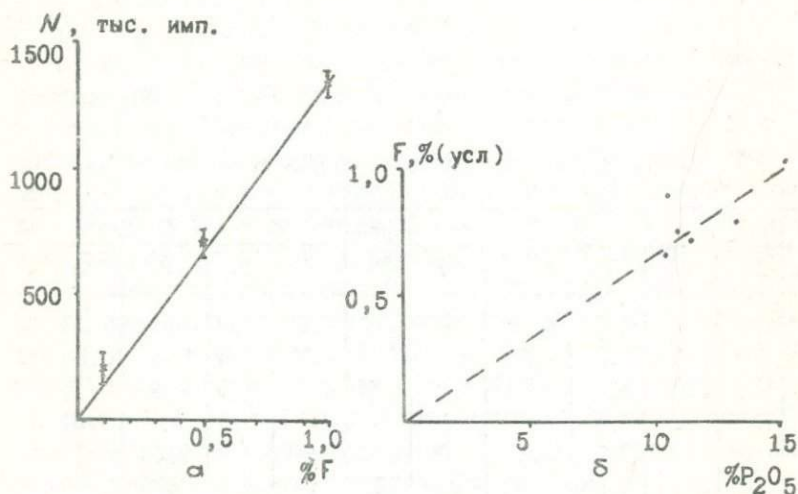


Рис. 3. Данные НА фторсодержащих проб: а) искусственных, б) естественных фосфорсодержащих проб пород.

Порог чувствительности может быть оценен в 0,05-0,07 % F при десяти циклах измерений ( $t_{\text{акт}} = t_{\text{изм}} = 27$  сек,  $t_{\text{пер}} = 3$  сек). Для шести проб с известным содержанием фосфора, любезно предо-

ставленных В.В. Ревердатто, концентрации фтора (в условных процентах), определенные по этому графику, коррелируются с концентрацией фосфора. Наличие корреляции между этими элементами отмечено многими исследователями в том числе и в работе [2].

Таким образом, созданная и опробованная в полевых условиях нейтронно-активационная установка позволяет проводить экспресс-количественный анализ на три элемента - алюминий, кремний и натрий. Отметим также, что нейтронно-активационному анализу ядра предшествует гамма-спектрометрический на естественные радиоактивные элементы - уран (по радио), торий и калий, также проводимый в поле [3]. Как показал опыт, при посменной работе в течение светлого времени суток можно провести 12-15 анализов на алюминий и кремний и 6-8 анализов на натрий. Кажущаяся длительность полного цикла анализа на натрий (10 часов - облучение, 10 часов - охлаждение) компенсируется тем, что облучение производится в ночное время, а во время охлаждения облученных проб проводятся анализы на алюминий и кремний.

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

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

#### Л и т е р а т у р а

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

2. Ядернофизические методы опробования скважин на месторождениях фосфоритов, апатитов и плавикового шпата. Алма-Ата, КазВИПГ, 1975. 211 с.

3. Бобров В.А., Вахтин Б.С., Гавшин В.М., Иванов В.С., Стёпин А.С. Полевой анализ керн на гамма-спектрометрической установке. - В кн.: Ядерно-геофизические методы в геологии. Ново-сибирск, 1975, с. 6-15.

4. Трюфяков Н.Д., Штань А.С. Новые изотопные источники нейтронов и требования к их аттестации. - В кн.: Радиационная техника, вып. 10. М., "Атомиздат", 1974, с. 127-131.

5. Беспалов Д.Ф., Васин В.С., Свсяников С.Б. Вакуумная ускорительная ионная трубка для скважинного генератора нейтронов с выходом  $10^{10}$  н/с. - В кн.: Ядерно-геофизические исследования в обсаженных скважинах. М., ОНТИ, ВНИИЯГТ, вып. 23, 1975, с. 142-150.

МОДЕЛИ СКВАЖИН ДЛЯ НЕЙТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.

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

В монографии [1] говорится, что модели скважин часто изготавливают из насыпных сред — песка, щебенки в смеси с различными компонентами. Измерения, проведенные на таких моделях, затем пересчитываются с учетом различной плотности насыпных и реальных сред. Иногда модели представляют собой блоки-монолиты пород с известными параметрами или определенные комбинации блоков различных сред и т.д. Нередко из-за ограниченных размеров моделей возникают краевые эффекты, снижающие достоверность измерений.

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

Потребность в моделях скважин очевидна: закрепление точек градуировочных кривых, полученных на опробованных по керну скважинах; проведение экспериментальных работ с новой аппаратурой; применение новых модификаций ядерных или иных методов для определения вещественного состава или некоторых параметров пород и т.д.

Модели скважин представляют собой два бетонных блока по три секции каждый. Размер секции —  $2 \times 2,75$  м. Высота каждой секции — 1,2 м. Каждый блок имеет по два отверстия (называемых далее скважинами) диаметром 168 и 76 мм. Скважины не имеют никакой обсадки. Расстояние между ними — 75 см.

Для получения сред с различными содержаниями бора в бетон добавлялись борсодержащие фракции — суспензионный и флотационный даптолитовый концентраты, даптолитовая щебенка, борат кальция и пр. В процессе изготовления моделей производилось послойное (через 10 см) опробование каждого замеса бетона — по три пробы из каждого слоя по большой осевой линии секции: одна проба — между скважинами и две — между каждой скважиной и краем секции. Эти пробы после становления бетона были измельчены и проанализированы на бор нейтронно-абсорбционным методом. Кроме того, из каждого слоя отбиралось по одной пробе-монолиту в виде цилиндра диаметром 55–65 и высотой 75–85 мм. Таким образом, из каждой секции отобрано по 36 проб и по 12 проб-монолитов. Все пробы сохранены. Вычисленные средние содержания основных порообразующих элементов и бора по каждой секции, а также значения плотностей проб-монолитов приводятся в табл. I. Здесь же помещены некоторые сведения о породах, которым соответствуют по содержаниям бора модели скважин.

В целом вещественный состав моделей отвечает составу пород: концентрации элементов, которые могут существенно повлиять на изменение нейтронного поля в исследуемой среде (алюминия, кремния, железа, марганца), примерно сопоставимы. Имеется некоторое несоответствие в величине плотностей моделей и пород. Особенно это касается секции № 6: плотность модели с максимальной концентрацией бора почти в два раза меньше плотности соответствующим ей породам.

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

По всем секциям моделей проведен точечный спектрометрический гамма-картаж (СГК). Для проведения СГК использовался скважинный снаряд с монокристаллом иодистого натрия, активированного таллием, размером  $63 \times 63$  мм; регистрирующим прибором служил ана —

Табл. I

Некоторые сведения  
о вещественном составе моделей скважин и пород

Наименование объекта	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	содержание элементов, %						
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO
<u>М О Д Е Л И С К В А Ж И Н :</u>								
Секция-1	2,06	1,5	45,3	3,8	4,0	0,3	1,1	25,0
Секция-2	2,15	3,55	44,2	4,0	4,0	0,4	1,1	25,8
Секция-3	2,21	6,51	44,4	2,9	3,9	0,3	1,2	27,1
Секция-4	2,17	9,2	44,1	3,2	5,3	0,4	1,2	26,4
Секция-5	2,24	11,09	40,9	2,9	3,8	0,3	1,3	28,7
Секция-6	1,55	16,17	27,7	1,6	2,7	0,2	1,0	36,6

П О Р О Д Ы :

Безрудный гранатовый и пироксе- новый скарн	2,9- -3,1	~1,5	35- -40	3-5	5- -15	~0,3	~0,6	25- -35
Гранат- кальцитовый скарн с да- толитом	2,7- -2,9	~3,5	30- -35	~1,0	5- -10	~0,3	~0,6	30- -50
Гранатовый скарн с да- толитом	2,9- -3,0	~6,5	~35	~3	5- -10	~0,2	~0,6	~33
Волластони- товый скарн с датолитом	2,6- -2,8	~9,0	35- -40	~3	2- -5	~0,2	~0,5	~30
Геденбергито- вый скарн с датолитом	2,6- -2,9	10- -12	35- -40	1- -3	5- -8	~1,0	~0,4	~40
Мономинераль- ный датолито- вый скарн	2,7- -2,9	16- -18	35- -37	~0	~3	~0,3	~0,4	~35

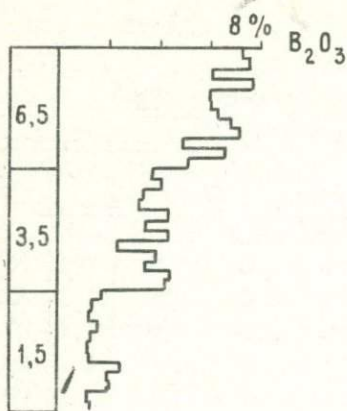
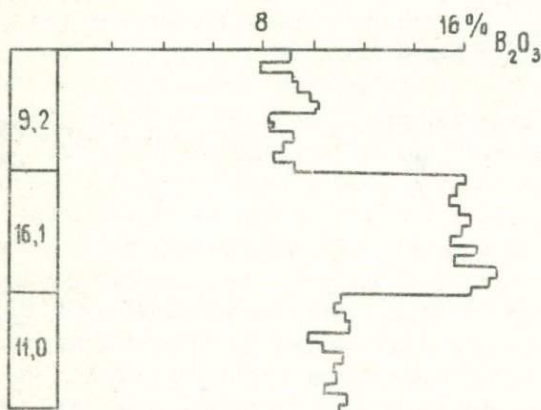


Рис. 1. Данные по-  
слойного опробова-  
ния моделей сква-  
жин.



лизатор импульсов АИ-128-1, прокалиброванный по образцовым спектрометрическим гамма-источникам (ОСГИ) в интервале энергий от 0,66 МэВ (цезий-137) до 1,85 (иттрий-88). Как показал анализ спектрограмм СГК, никаких аномальных значений гамма-излучения в области энергий приблизительно от 0,5 до 2,0 МэВ не наблюдается.

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

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

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

При всех измерениях скважинный снаряд устанавливался в центре секции; размеры зонда менялись в пределах от 20 до 35 см через 5 см; на каждой точке делалось по 2-3 замера; в течение рабочего дня обязательно проводились контрольные измерения на реперных точках. Суммарные скорости счета определялись по выбранным каналам. Время измерения на каждой точке составляло ~ 4,5 мин (по таймеру АИ-128). Применяемый плутоний - бериллиевый источник нейтронов имел выход  $2,6 \cdot 10^6$  нейтр/сек.

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

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

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

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

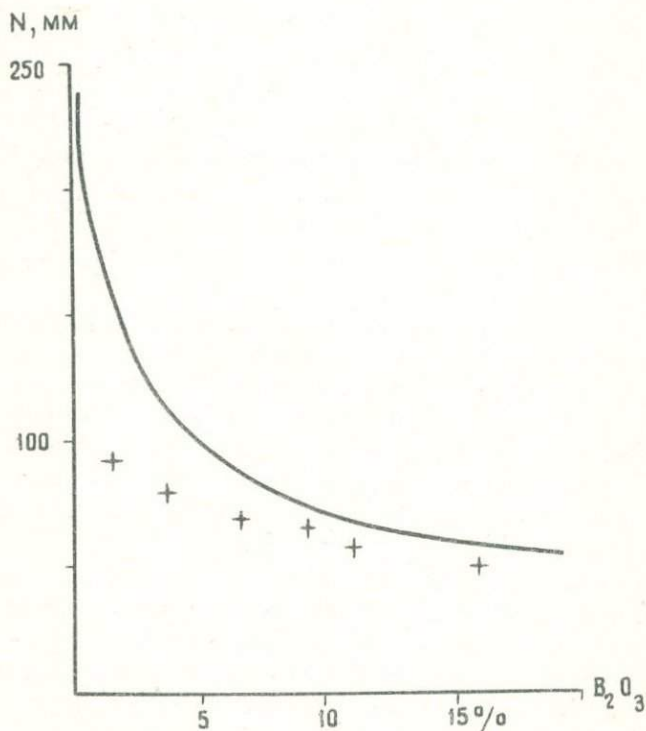


Рис. 2. Градуировочная кривая ННК-р и измерения на моделях скважин (крестики)

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

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

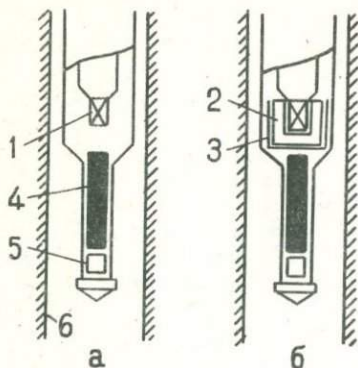


Рис 3. Схематическое изображение прибора для проведения ННК-т и ННК-н.

- 1 - детектор ЛДНМ,
- 2 - насадка из оргстекла,
- 3 - кадмий,
- 4 - разделительный экран,
- 5 - нейтронный источник,
- 6 - стенка скважины

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

Табл. 2

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

$V_2O_3$ , %	ННК-т(1)	ННК-т(2)	ННК-н(1)	ННК-т(3)	ННК-н(2)	ННК-р
3,5	0,73	0,92	0,94	0,94	0,97	0,84
6,5	0,55	0,78	0,82	0,86	0,89	0,74
9,2	0,50	0,76	0,80	0,83	0,86	0,64
11,0	0,41	0,71	0,76	0,79	0,83	0,59
16,1	0,34	0,57	0,60	0,65	0,68	0,51

Как видно из таблицы и рисунка, применение насадок не улучшает дифференциацию исследуемых сред. Нет улучшения и от применения кадмиевого экрана. Лучшие результаты дает ННК-т с детектором ЛДНМ: падение относительной скорости счета на модели с содержанием 16,17 %  $V_2O_3$  составляет для зонда 30 см 0,34 по сравнению с концентрацией 1,5%  $V_2O_3$ .

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

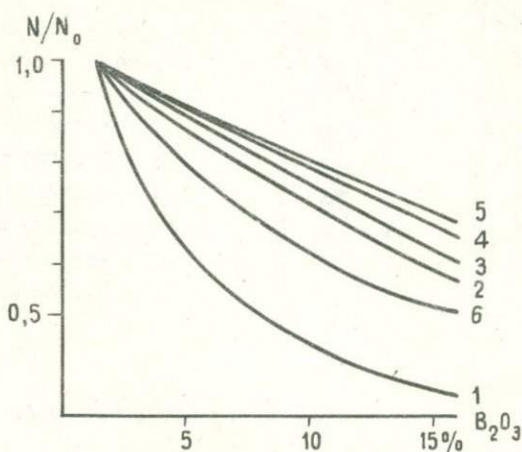


Рис 4. Относительные скорости счета с детектором ЛДНМ на моделях скважин. 1- ННК-т-30, 2- ННК-т-30 с насадкой из орг - стекла толщиной 18 мм, 3 - то же и кадмиевый экран, 4 - ННК-т-25 с насадкой из оргстекла толщиной 27 мм, 5 - то же и кадмий, 6 - со снарядом -I.

онно-резонансный детектор нейтронов [4], состоящий из монокристалла иодистого натрия, активированного таллием, размером 18x63 мм, и резонансных поглотителей из серебра, индия, родия, тулия, тантала и кадмия. Наружный свинцовый экран имеет толщину 20 мм. Для краткости этот снаряд далее называется "снарядом-I" (рис 5,а)

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

В табл. 3 приведены относительные падения скоростей счета ННК-т и ННК-р при переходе от модели с более низкой концентрацией бора к модели с более высокой концентрацией (например, от модели с содержанием 1,5 %  $B_2O_3$  к модели с содержанием 3,5 %, от модели 3,5% к модели 6,3 %  $B_2O_3$  и т.д.), т.е. скорости счета каждый раз выражаются в скоростях счета модели с меньшим содержанием бора.

Таблица показывает, что ННК-т особенно хорошо разделяет концентрации 1,5-3,5, 3,5 -6,3 %  $B_2O_3$  -падение скорости счета от

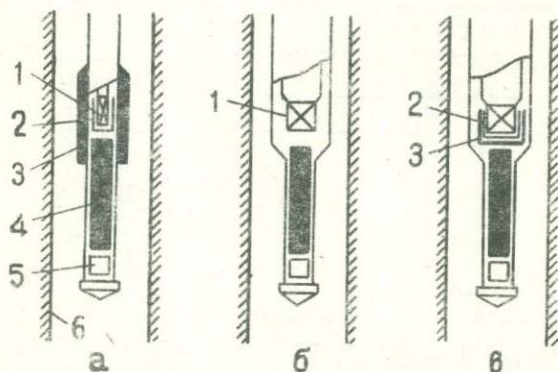


Рис 5. Схематическое изображение сварядов, применяемых для проведения ГК, НГК, и ННК-р. 1 - гамма-сцинтиллятор, 2 - резонансные поглотители, 3 - экран, 4 - разделительный экран, 5 - нейтронный источник, 6 - стенка скважины.

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

При исследованиях по СТК (см. выше) и НГК применялся снаряд с монокристаллом иодистого натрия, активированного таллием, размером 63x63 мм. (рис 5,б). Для проведения ННК-р гамма-детектор этого снаряда преобразовывался в радиационно-резонансный: устанавливались резонансные поглотители (серебро, тулий, диспрозий, родий и не всегда -кадмий), а также свинцовый экран толщиной 10мм (рис 5,в).

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

Табл. 3

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

Диапазон $B_2O_3$ %	ННК-т (I)		ННК-р
	з о н д		
	20	30	
1,5 - 3,5	24	27	I6
3,5 - 6,5	20	24	I2
6,5 - 9,2	I6	I6	I3
9,2 - II,0	I4	I7	I3
II,0 - I6,I	I4	I6	I2

Примечание к табл. 2 и 3

ННК-т(I) - ННК-т с ЛДНМ; ННК-т (2) - с ЛДНМ и насадкой из оргстекла толщиной 18 мм; ННК-н (I) - то же и кадмиевый экран; ННК-т (3) - с ЛДНМ и насадкой из оргстекла толщиной 27 мм (зонд 25 см); ННК-н (2) - то же и кадмиевый экран (зонд 25 см); ННК-р - снаряд № -I.

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

Результаты измерений по ННК и по ННК-р, приведенные в табл. 4 и на рис. 6 показывают, что ННК-р дает падение скорости счета на модели с содержанием 16,1 %  $B_2O_3$  0,76-0,78 по сравнению с концентрацией 1,5%, а ННК - 0,84. Изменение скорости счета при переходе от модели с содержанием 1,5 % к модели с содержанием

Табл. 4

Относительные скорости счета НГК и ННК-р

В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	НГК	ННК-р		
		(1)	(2)	(3)
3,5	0,97	0,94	0,92	0,84
6,5	0,96	0,91	0,91	0,74
9,2	0,91	0,86	0,84	0,64
11,0	0,90	0,84	0,81	0,59
16,1	0,84	0,78	0,76	0,51

Примечание:

ННК-р (1) - резонансные поглотители из серебра, тулия, диспрозия и родия; свинцовый экран - 10 мм; ННК-р (2) - резонансные поглотители те же плюс кадмий; ННК-р (3) - снаряд-1.

Табл. 5

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

В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	НГК, N <sub>1</sub>	ННК-р (1)			ННК-р(2)		
		N <sub>2</sub>	$\frac{\Delta N}{N_2} = \frac{N_2 - N_1}{N_2}$	$\frac{\Delta N}{N_1}, \%$	N <sub>3</sub>	$\frac{N_3 - N_1}{N_3} = \frac{N_3 - N_1}{N_3}$	$\frac{\Delta N}{N_1}, \%$
1,5	161690	199942	38252	23,6	209638	47948	29,6
3,5	156542	189420	32878	21,1	193828	37268	23,8
6,5	155070	183184	28114	18,1	182192	27122	17,5
9,2	147594	172623	25029	17,0	176868	29274	19,8
11,0	145265	168905	23640	16,3	171147	25882	17,8
16,1	136790	157082	20292	14,8	160003	23213	17,0

Примечание: ННК-р(1) - резонансные поглотители: серебро, тулий, диспрозий, родий; ННК-р(2) - то же и кадмий.

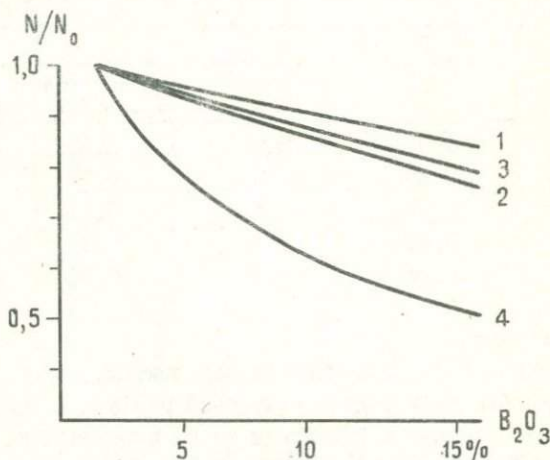


Рис 6. Относительные скорости счета по НГК и ННК-р на моделях скважин. 1 - НГК-25, 2 - ННК-р-25, с резонансными поглотителями из серебра, тулия, диспрозия и родия; свинцовый экран - 10 мм; 3 - ННК-р-30 с резонансными поглотителями из серебра, тулия, диспрозия, родия и кадмия; свинцовый экран - 10 мм; 4 - ННК-р-30-снаряд- I.

3,5 %  $B_2O_3$  и т.д. (данные, аналогичные табл.2) составляют в относительных единицах для НГК - около 2-4 %, для ННК-р с экспериментальным снарядом 3-8 %, для снаряда-I -10 - 15 %.

В табл. 5 приводится "чистый" счет от резонансных поглотителей - разность скоростей счета гамма-квантов двух видов каротажа - ННК-р и НГК по одним и тем же моделям, при сохранении геометрических и временных режимов измерения. Резонансными поглотителями при проведении ННК-р в одном случае служили серебро, тулий, диспрозий и родий, во втором - к ним добавлялся кадмий. Таблица демонстрирует, что прирост скорости счета от резонансных поглотителей для концентраций 1,5 и 3,5 %  $B_2O_3$  составляет более 20 %, причем с увеличением содержания бора этот прирост уменьшается вследствие поглощения резонансных нейтронов ядрами бора.

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

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

возможность увеличения интенсивности полезного гамма-излучения от резонансных поглотителей за счет увеличения их количества и выбора наиболее эффективных, а также за счет применения монокристалла большего размера, например, 30 x 70 мм или иного гамма-спинтиллятора, более эффективного к гамма-излучению большей энергии;

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

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

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

#### Л и т е р а т у р а

1. Филиппов Е.М. Ядерная геофизика. Т. 1-П. Новосибирск, "Наука", 1973.
2. Вахтин Б.С., Иванов В.С., Соколов Д.И., Чернышев А.В. Опыт

применения нейтронно-резонансного каротажа для количественного определения бора во взрывных скважинах. В кн.

Ядерно-геофизические методы в геологии. Новосибирск, 1975, с. 16-22.

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

В. А. Герцен, Л. И. Орлов, Б. Г. Титов  
СКВАЖИННЫЙ ГЕНЕРАТОР НЕЙТРОНОВ

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

Если учесть, что возможности потребляемой мощности ограничены характеристиками кабеля, то очевидна необходимость новых решений схем питания нейтронной трубки, обеспечивающей высокий КПД.

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

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

Целью работы является анализ возможностей построения схемы питания скважинного генератора нейтронов с рекуперацией - как устройства формирования высоковольтного импульса, обладающего максимальным КПД.

В процессе формирования высоковольтного импульса в схеме без рекуперации (рис. 1) накопленная емкость при каждом цикле перезаряжается до значения -  $U_n$ . Таким

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

С целью использования энергии, теряемой при перезарядке, было решено применить для питания скважинного генератора нейтронов схему с рекуперацией (рис.2). В этой схеме накопительная емкость ( $C_1, C_2$ ) в момент времени  $t_2$  начинает разряжаться через диоды Д1, Д2 и индуктивность  $L_R$ . Если пренебречь активными потерями в цепи перезарядки (в реальных схемах они малы) то в момент времени  $t_3$  на накопительном конденсаторе напряжение достигает значения  $+U_n$  и следующий цикл зарядки, при условии, что  $\tau_3 \gg T_p$ , начинается с  $+U_n$  (а не с  $-U_n$ ), где  $\tau_3$  - время заряда конденсаторов  $C_1$  и  $C_2$  до уровня  $0,9 U_0$ ,  $T_p$  - время рекуперации. По сравнению со схемой без рекуперации в этом случае КПД больше в  $K = \frac{1+n^2}{1-n^2}$  раз, где  $n$  - коэффициент перезарядки. Временные характеристики схемы (время заряда накопительной емкости, скорость зарядки) с рекуперацией также лучше, чем в схеме без рекуперации, что особенно важно при повышении частоты генерации нейтронов.

Выбор величины индуктивности  $L_R$ , которая вместе с накопительной емкостью образует контур перезарядки, обусловлен максимально допустимыми токами через диоды Д1, Д2. При коммутации накопительной емкости ( $C_1, C_2$ ) в момент времени  $t_1$ , напряжение на емкости меняет полярность и через Д1, Д2, начинает протекать ток перезарядки. При небольших значениях  $L_R$  его величина может достигать значения десятков ампер, что значительно превышает допустимое значение тока выпрямительных диодов, которые могут быть использованы в малогабаритных генераторах нейтронов. С увеличением индуктивности возрастает потери в ней и тот выиг-

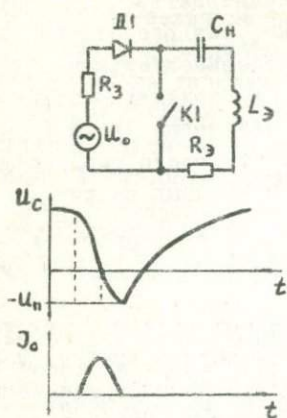


Рис. 1. Эквивалентная схема и эпюры напряжений и тока в формирующем контуре

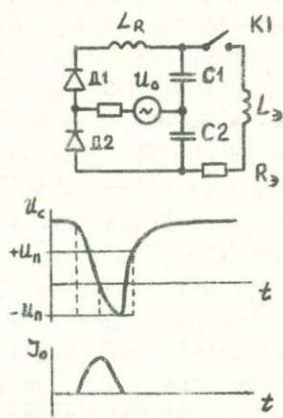


Рис. 2. Эквивалентная схема и эпюры напряжений и тока в формирующем контуре с рекуперацией энергии

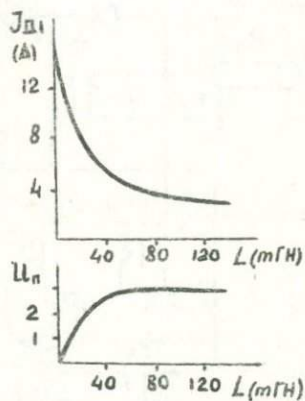


Рис. 3. График зависимости  $J_{D1}$  от  $L_R$  и  $U_n$  рекуперации от  $L_R$ .

рыш в КПД, на который можно рассчитывать, будет потерян. Проведенными исследованиями, как расчетными (не приведенными в работе) так и экспериментальными установлено оптимальное значение  $L_R$  в пределах  $80 \pm 120 \text{ мкГн}$ . Экспериментальные зависимости тока через диоды ( $I_D$ ), напряжения на накопительной емкости после перезарядки ( $U_n$ ) от значения величины  $L_R$  приведены на рис.3

Изложенные выше исследования легли в основу разработанного источника питания скважинного генератора нейтронов с выходом  $10^9$  н/с.

На рис.4 приведена принципиальная схема генератора нейтронов (без схем запуска разрядника и трубки) комплекса аппаратуры, успешно прошедшей полевые испытания на Самотлорском нефтяном месторождении. Излучатель нейтронов - вакуумная отпаянная трубка типа НТ-21 выдает поток  $10^9$  н/с при питающем напряжении 150кв (ТР1, ТР2). Питание генератора нейтронов осуществляется напряжением 280в частотой 400 гц через кабель до

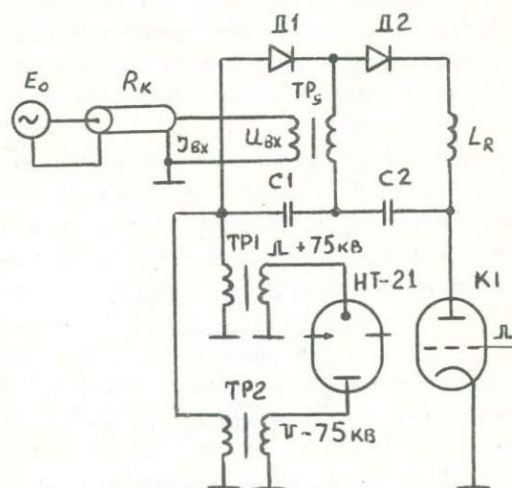


Рис.4. Принципиальная схема генератора нейтронов

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

Анализ энергетических потерь в схемах формирования высоковольтных импульсов, приведенный в настоящей работе, позволил выбрать направление технической реализации схем питания при конструировании мощного малогабаритного генератора нейтронов. Конструктивно генератор нейтронов выполнен в виде цилиндра, наружным диаметром 68 и длиной 560 мм. К источникам питания и схемам запуска генератор подключается с помощью разъемов. Большой вход нейтронов, относительно малые габариты и не-

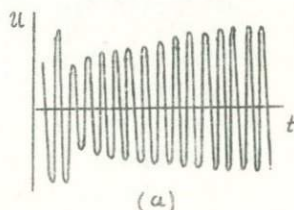
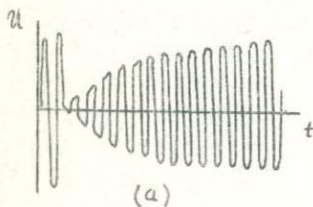


Рис. 5. Осциллограммы напряжения (а) и тока (б) на входе генератора нейтронов без рекуперации энергии.

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

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

### Л и т е р а т у р а

1. Вопросы интерпретации результатов исследований скважин импульсными нейтронными методами. "Бюллетень научно-технической информации". М., ВИЭМС, 1969, №17.
2. Аллахвердов А.Ш. и др. Импульсный генератор нейтронов НГИ-9 с потоком нейтронов до  $10^{10}$  нейтрон в сек. - В кн.: Радиационная техника, вып. 12, 1976, М., "Атомиздат", с.182-188.

## Оглавление

стр.

1. Щербаков Ю.Г. Геохимические критерии представительности анализа пород и руд .....	3
2. Бобров В.А., Злобин В.А., Павлова Л.К., Пономарчук В.А. Многоэлементный инструментальный нейтронно-активационный анализ минералов из золоторудных месторождений...II	II
3. Пономарчук В.А., Шипицын Ю.Г., Цибульчик В.М. Определение тентала в корях выветривания инструментальным нейтронно-активационным методом .....	28
4. Пономарчук В.А., Шипицын Ю.Г., Цибульчик В.М. Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) гафния и циркония в экзогенных образованиях .....	45
5. Арбузов В.М., Иванцов В.П., Комов В.Д. Методика нейтронно-активационного анализа озолённых нефтей с использованием централизованного пункта облучения .....	55
6. Арбузов В.М., Иванцов В.П., Лозин Е.В. Сулейманов Р.Г. Распознавание нефтей Шкаповского месторождения по данным нейтронно-активационного анализа .....	64
7. Гавшин В.М., Бобров В.А., Малысова З.В. Определение радиоактивных элементов в стандартных образцах горных пород .....	69
8. Пархоменко В.С., Погребняк В.Ф. Первичная обработка гамма-спектров с помощью ЭВМ .....	76
9. Цимбалист В.Г. Определение микроколичеств золота и серебра в природных материалах методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии .....	86
10. Погребняк Ю.Ф., Загузин В.П., Цыренова А.В. Оптимальные условия определения макро- и микроэлементов на отечественном атомно-абсорбционном спектрофотометре "Сатурн" .....	96
II. Вахтин Б.С., Иванов В.С., Кузнецов Г.А. Установки и методика полевого нейтронно-активационного анализа на алюминий, кремний и натрий .....	103
12. Вахтин Б.С., Иванов В.С., Соколов Д.И., Чернышев А.В. Модели скважин для нейтронных исследований .....	115
13. Герцен В.А., Орлов Л.И., Титов Е.Г. Скважинный генератор нейтронов .....	129

ЯДЕРНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Ответственный за выпуск Б.С.Вахтин

Технический редактор *Л. А. Панина*

---

Подписано к печати 24. XII. 1976г. МН 03090.

Бумага 60×84/16. Печ.л. 8,5. Уч.-изд. л. 8,0.

Тираж 500. Заказ 4I. Цена 75 коп.

---

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

Цена 75 коп.

2051