

**А.Л.Якубович, В.К.Рябкин**

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
АНАЛИЗА И КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

**Под редакцией профессора А.Л.Якубовича**

Москва 2007

**Якубович А.Л., Рябкин В.К. Ядерно-физические методы анализа и контроля качества минерального сырья. М.:ВИМС, 2007. 206 с.**

Обсуждаются возможности комплекса ядерно-физических методов, основанных на базе достижений ядерной физики, электроники и вычислительной техники. Книга предназначена для геологов, аналитиков, специалистов в области экологии, а также для студентов учебных заведений соответствующего профиля.

Редакционно-издательский центр (РИЦ) ВИМС  
Редактор: И.Е.Дмитриева  
Компьютерная верстка Е.Э.Неделькович

Подписано в печать 28.06.2007 г.  
Тираж 250 экз.

**ISBN 978-5-901837-25-2**

**© РИЦ ВИМС, 2007 г.**

# ОГЛАВЛЕНИЕ

|  | Стр.      |
|--|-----------|
| Предисловие.....   | 6         |
| Историческая справка.....  | 8         |
| Введение.....  | 10        |
| <b>ЧАСТЬ I. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА</b>   |           |
| <b>МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ.....</b>   | <b>12</b> |
| Глава 1. Радиометрический метод анализа.....   | 12        |
| 1.1. Гамма-метод.....  | 12        |
| 1.2. Бета-гамма-метод.....   | 13        |
| 1.3. Гамма-спектральный метод.....   | 15        |
| 1.4. Способ временной селекции излучений.....  | 18        |
| 1.5. Радиохимические методы.....   | 21        |
| 1.5.1. Эманационный метод определения радия.....   | 21        |
| 1.5.2. Определение тория в растворах.....  | 23        |
| 1.6. Изотопный анализ природных радионуклидов.....   | 25        |
| 1.7. Радиографический метод.....   | 27        |
| 1.8. Радиометрическая аппаратура.....  | 28        |
| Глава 2. Рентгенорадиометрический метод анализа.....   | 29        |
| 2.1. Общая характеристика метода.....  | 29        |
| 2.2. Физические основы.....  | 33        |
| 2.2.1. Взаимодействие рентгеновского и низкоэнергетического $\gamma$ -излучения с веществом.....       | 33        |
| 2.2.2. Характеристическое излучение элементов.....   | 40        |
| 2.3. Флуоресцентный анализ.....  | 41        |
| 2.3.1. Зависимость интенсивности аналитической линии от состава пробы.....                             | 42        |
| 2.3.2. Способы учета, основанные на дополнительном определении абсорбционных характеристиках проб..... | 46        |
| 2.4. Аппаратура и оборудование.....  | 52        |
| 2.4.1. Источники возбуждающего излучения.....  | 52        |
| 2.4.2. Детекторы излучения.....  | 54        |
| 2.4.3. Геометрические условия измерений.....   | 55        |
| 2.4.4. Анализирующая аппаратура.....   | 57        |
| 2.5. Анализ порошковых проб.....   | 58        |
| 2.6. Анализ растворов.....   | 65        |
| 2.7. Обработка результатов измерений.....  | 69        |
| 2.7.1. Математические модели спектра.....  | 69        |
| 2.7.2. Основные задачи обработки спектров и этапы решения.....   | 72        |
| 2.8. Анализ с использованием геометрии полного внешнего отражения рентгеновских лучей.....             | 76        |
| 2.8.1. Установка для проведения измерений.....   | 79        |

|   |            |
|---|------------|
| 2.8.2. Пробоподготовка.....   | 80         |
| 2.9. Анализ с применением источника поляризованного излучения.....  | 81         |
| 2.10. Концентрирование элементов для последующего определения.....  | 83         |
| 2.11. Абсорбционный анализ.....   | 83         |
| 2.11.1. Аналитическое выражение для определения концентрации элемента.....  | 84         |
| 2.11.2. Геометрические условия измерений.....   | 84         |
| 2.11.3. Мешающие излучения и способы их учета.....  | 85         |
| 2.11.4. Влияние состава исследуемых проб.....   | 87         |
| 2.11.5. Проведение анализа.....   | 89         |
| 2.11.6. Оценка погрешностей.....  | 92         |
| <b>Глава 3. Активационный анализ.....</b>   | <b>94</b>  |
| 3.1. Физические основы.....   | 94         |
| 3.2. Нейтронно-активационный анализ.....  | 95         |
| 3.3. Гамма-активационный анализ.....  | 97         |
| 3.4. Альфа-активационный анализ.....  | 98         |
| <b>Глава 4. Методы анализа, основанные на поглощении или рассеянии излучений и измерений излучений, сопровождающих ядерные реакции.....</b> | <b>98</b>  |
| 4.1. Нейтронно-абсорбционный метод анализа.....   | 98         |
| 4.2. Метод, основанный на регистрации бета-частиц, отраженных анализируемой средой.....   | 102        |
| 4.3. Методы анализа, основанные на поглощении или рассеянии гамма-излучения анализируемой средой.....                                       | 104        |
| 4.4. Методы анализа, основанные на регистрации излучений, сопровождающих ядерные реакции.....   | 106        |
| 4.4.1. Фотонно-нейтронный анализ.....   | 106        |
| 4.4.2. Альфа-нейтронный анализ.....   | 107        |
| 4.4.3. Методы анализа, основанные на использовании реакций типа $(n, \alpha)$ $(n, p)$ $(n, f)$ $(n, \gamma)$ .....                         | 108        |
| <b>ЧАСТЬ II. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССОВ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ.....</b>                                   | <b>110</b> |
| Общие положения.....  | 110        |
| <b>Глава 1. Управление качеством руд при добыче.....</b>  | <b>111</b> |
| 1.1. Уточнение контуров выемки при валовой добыче.....  | 112        |
| 1.2. Оперативное управление селективной отбойкой.....   | 116        |
| 1.3. Контроль качества растворов подземного выщелачивания.....  | 123        |
| <b>Глава 2. Экспресс-анализ и крупнопорционная сортировка отбитой горнорудной массы.....</b>  | <b>126</b> |
| 2.1. Прогнозная оценка технологических показателей крупнопорционной сортировки.....   | 128        |

|  |     |
|--|-----|
| 2.2. Экспериментальная оценка и достоверность технологических показателей крупнопорционной сортировки.....           | 130 |
| 2.3. Призобойная сортировка отбитой горнорудной массы.....   | 137 |
| 2.4. Ядерно-физические методы сортировки горнорудной массы в транспортных емкостях.....                              | 138 |
| 2.4.1. Гамма метод.....  | 140 |
| 2.4.2. Гамма-гамма метод.....  | 142 |
| 2.4.3. Рентгенорадиометрический метод.....   | 145 |
| 2.4.4. Нейтронные методы.....  | 154 |
| 2.4.5. Гамма-активационный метод.....  | 161 |
| 2.5. Экспресс-анализ и порционная сортировка на ленте транспортера.....  | 162 |
| Глава 3. Механическое крупнокусковое обогащение руд с использованием ядерно-физических методов контроля качества.... | 163 |
| 3.1. Задачи и технология крупнокускового обогащения руды   | 163 |
| 3.2. Изучение технологических проб.....  | 166 |
| 3.3. Ядерно-физические методы радиометрического обогащения руд.....  | 168 |
| 3.3.1. Радиометрическая (авторадиометрическая) сепарация.  | 175 |
| 3.3.2. Сепарация руд гамма-гамма методами.....   | 175 |
| 3.3.3. Рентгенорадиометрическая сепарация.....   | 178 |
| 3.3.4. Рентгенолюминесцентный метод сепарации.....   | 181 |
| 3.3.5. Нейтронные методы сепарации.....  | 188 |
| 3.3.6. Комбинированные методы сепарации.....   | 189 |
| Глава 4. Непрерывный контроль качества в технологических процессах глубокого обогащения и гидрометаллургии.....      | 191 |
| 4.1. Контроль рудных потоков на конвейерах.....  | 191 |
| 4.2. Непрерывный контроль пульпы и технологических растворов.....  | 193 |
| Заключение.....  | 195 |
| Литература.....  | 198 |
| Приложения.....  | 201 |

## Предисловие

Ядерно-физические методы - неотъемлемая составляющая комплекса существующих методов анализа минерального сырья.

Благодаря крупным достижениям, которыми отмечено развитие ядерной физики, электроники и вычислительной техники в послевоенные годы, была создана научная и техническая база для развития, становления и широкого внедрения ядерно-физических методов элементного и изотопного анализов в геологоразведочной и многих других отраслях.

В короткие сроки появилось и освоено промышленностью множество приборов для проведения анализа минерального сырья в условиях стационарных и полевых лабораторий, а также для опробования руд в их естественном залегании без отбора проб.

Изложению физических основ отдельных методов, обсуждению их возможностей и особенностей, а также описанию принципов построения анализирующей аппаратуры посвящена книга А.Л.Якубовича, Е.И.Зайцева и С.М.Пржиялговского «Ядерно-физические методы анализа минерального сырья», выдержавшая три издания (М.:Атомиздат, 1969, 1973, 1982).

Предлагаемая читателю книга состоит из двух частей. Первая, посвященная методам анализа минерального сырья, подготовлена А.Л.Якубовичем, вторая написана В.К.Рябкиным и посвящена методам контроля и управления процессами его добычи и переработки.

В книге обобщен многолетний опыт коллектива аналитиков и технологов ВИМСа по разработке и внедрению целого комплекса ядерно-физических методов и аппаратуры для анализа минерального сырья и контроля процессов его добычи и переработки.

При написании первой части книги использованы не потерявшие своей актуальности материалы книги «Ядерно-физические методы анализа минерального сырья», а также материалы методических указаний по проведению многоэлементного рентгенорадиометрического анализа, подготовленные коллективом исполнителей под научным руководством А.Л.Якубовича и утвержденные Научным советом по аналитическим методам (С.М.Пржиялговский, В.А.Коликов, Н.Г.Прохорова, Д.Л.Иовчев, А.Н.Лёзин, С.В.Жук).

С рукописью ознакомился ряд сотрудников ВИМСа (В.А.Симаков, А.Е.Бахур, Л.А.Березина), которыми были высказаны полезные замечания по тексту, с благодарностью учтенные авторами.

Во второй части книги делается попытка обобщения отечественного опыта применения ядерно-физических методов для контроля технологических процессов при добыче и переработке минерального сырья. Подробно рассматриваются методические вопросы и аппаратное обеспечение.

При изложении материала нормативной основой служили методические указания "Экспериментальная оценка радиометрической обогатимости руд при разведке месторождений горными выработками", согласованные с ГКЗ РФ и утвержденные НСОМТИ в 1995 г. (В.К.Рябкин - отв. исполнитель, В.А.Коткин, В.А.Волков, Е.П.Леман, Н.И.Котлер, В.Б.Юшко). Использован опыт применения комплекса ядерно-физических методов контроля качества руд при детальной разведке и полупромышленной отработки руд месторождений олова и вольфрама, а

также при эксплуатации месторождений урана и серебра. Работы выполнялись в Советско-Германском акционерном обществе СГАО "Висмут", где в 1974 -1990 гг. внедрялись передовые разработки советских ученых. Аппаратурное обеспечение работ осуществлялось Союзным НИИ приборостроения (СНИИП) при активном участии его сотрудников: Б.Г.Егиазарова, С.А.Балдина, Б.А.Ильина, И.И.Миронова, В.В.Мельникова и др. Вопросы радиометрического обогащения руд методами сепарации существенно расширены и дополнены результатами работы лаборатории радиометрических методов обогащения ВИМСа под руководством В.А.Мокроусова, В.А.Лилеева и Э.Г.Литвинцева. В разделе, посвященном автоматическому контролю растворов подземного выщелачивания, использованы материалы, полученные автором во ВНИИРТе при разработке аппаратуры и методик экспресс анализа для Ленинадского горно-химического комбината. Автор благодарен руководителям ООО "РАДОС" Ю.О.Федорову и ООО "ЭГОНТ" В.В.Новикову, а также начальнику лаборатории НПК "Автоматика и машиностроение" Восточного ГОКа А.П.Витько за предоставленные материалы по современным аппаратурным разработкам.

\* \* \*

Авторы книги будут признательны читателям, которые своими критическими замечаниями помогут ее улучшить.

## Историческая справка

Интенсивное развитие ядерно-физических методов анализа для поисков, разведки и переработки минерального сырья началось с первых послевоенных лет. Потребовалось резко увеличить темпы и масштабы поисков и разведки, особенно - месторождений радиоактивных руд.

В 1945 г. А.Л.Якубович выдвинул идею создания аппаратуры для поисков месторождений радиоактивных руд с самолета. Для реализации этой идеи он был демобилизован из армии и направлен в ВИМС.

В 1946 г. был создан первый аэрогаммарадиометр (ЯГ-2), в короткие сроки начат его серийный выпуск, а с полевого сезона 1947 г. уже десятки самолетов с приборами на борту начали эффективные поиски месторождений радиоактивных руд во многих районах Советского Союза.

В сборнике, посвященном 60-летию урановой геологии (сб. КНТС, вып. 148, М., 2005), подчеркивается, что «несмотря на все усилия геологов до середины 50-х годов крупных урановых месторождений не было открыто. Для широкомасштабных и экспрессных поисков урана на громадных пространствах Советского Союза была необходима принципиально новая технология; такой технологией стали аэрогаммапоиски, совершившие настоящую революцию в урановой геологии».

6 марта 1947 г. за создание аппаратуры и участие в разработке методики аэрогаммапоисков А.Л.Якубович был удостоен премии распоряжением Председателя Совета Министров Советского Союза.

Начиная с 50-х гг., усилиями коллектива лаборатории приборостроения ВИМСа, переименованной в физико-техническую, под руководством А.Л.Якубовича создан комплекс ядерно-физических методов и разработана целая серия приборов для анализа минерального сырья в условиях стационарных и полевых лабораторий.

В начале 50-х гг. был разработан высокочувствительный аэрогаммаспектрометр (типа АСГ-38) на сцинтилляционных счетчиках, позволивший в процессе полета выделять урановые аномалии на фоне аномалий ториевой или калиевой природы.

Для многокомпонентного анализа проб на уран, радий, торий и калий создается лабораторная сцинтилляционная установка (типа ВИМС-52), освоенная промышленностью под шифром ЛАС (лабораторный анализатор сцинтилляционный); аппаратура поступила на вооружение всех аналитических лабораторий. Для проведения подобных анализов в условиях полевых лабораторий создан прибор ПАУ-55.

Для экспрессных определений бериллия фотонно-нейтронным методом в порошковых пробах и в горных породах (без отбора проб) создается аппаратура типа «Берилл», РАП-6.

Для определения бора в пробах нейтронно-абсорбционным методом создаются приборы «Нейтрон», «БУР», рассчитанные на условия стационарных и полевых лабораторий.

Разработан метод временной селекции воспринимаемых излучений и созданы приборы (типа «Спутник» и «Нуклон») для реализации возможностей этого высокочувствительного радиометрического метода.

Создан компактный прибор типа «Боксит» для экспрессного определения алюминия альфа-активационным методом в условиях полевой лаборатории.

В 1958 г. разработан универсальный метод определения широкого круга элементов, названный рентгенорадиометрическим. Для реализации его возможно-



стей разработана и освоена промышленностью серия лабораторных и полевых приборов («ВИМС-58», «Минерал», «Гагара», «Феррит», «АРСП-1» и многие другие). Группа участников разработки метода и аппаратуры, а также широкого внедрения метода во многих областях науки и производства, не только на земле, но и в космосе была удостоена в 1983 г. Премии Совета Министров СССР.

Все разработанные приборы были освоены промышленностью и выпускались большими сериями. Применительно к каждому из приборов готовились подробные методические указания.

А.Л.Якубович - автор 45 изобретений и 12 зарубежных патентов (США, Канада, Англия и др.), автор семи монографий, посвященных ядерно-физическим методам анализа и анализирующей аппаратуре. Среди его учеников и последователей шесть докторов наук и 26 кандидатов.

В настоящее время ядерно-физические методы стали важной составляющей комплекса методов аналитической химии. Итоги становления, развития и внедрения этих методов были детально рассмотрены в 2004 г. на ежегодной Всероссийской конференции, созванной Научным советом по аналитической химии Российской академии наук с участием представителей всех направлений аналитической химии. Решением Научного совета за развитие комплекса ядерно-физических методов и анализирующей аппаратуры А.Л.Якубович удостоен диплома Научного совета.

\* \* \*

Ядерно-физические методы благодаря экспрессности определений и дистанционности измерений получили широкое применение для контроля процессов и управления при добыче и технологической переработке минерального сырья.

Уже в 50-е гг. сотрудниками ВИМСа В.А.Мокроусовым, Г.Р.Гольбеком и Г.К.Большаковым был предложен радиометрический метод обогащения урановых руд, реализованный в покусковом режиме сепарации урановых руд. В последующие годы созданы и другие методы для добычи и переработки минерального сырья. Отправным пунктом при их разработке послужили теоретические основы радиометрического метода обогащения, сформулированные В.А.Мокроусовым.

**Генеральный директор  
ФГУП «ВИМС», профессор**

**Г.А.Машковцев**

## ВВЕДЕНИЕ

Минеральное сырье - сложный объект для анализа элементного состава. Большое разнообразие горных пород, руд и минералов, различное сочетание присутствующих в исследуемых пробах элементов, широкий диапазон концентраций определяемых и мешающих элементов создают те дополнительные трудности, которые требуют применения целого комплекса аналитических методов. В предвоенные годы этот комплекс включал многие разновидности химических методов, оптический спектральный метод, рентгеноспектральный метод и некоторые другие методы. В связи с резким возрастанием темпов и масштабов поисково-разведочных работ в послевоенные годы потребовалось повысить экспрессность определений и мобильность анализирующей аппаратуры, которая должна быть рассчитана на эксплуатацию не только в условиях стационарных, но и полевых лабораторий.

В короткие сроки был создан целый комплекс ядерно-физических методов анализа минерального сырья, и разработана разнообразная анализирующая аппаратура.

По своей физической сущности комплекс методов можно разделить на четыре группы:

1. Методы анализа, основанные на измерении естественного радиоактивного излучения. К этой группе относятся все разновидности радиометрического анализа, основанного на измерении интенсивности и исследовании спектрального состава излучений, испускаемых ядрами радиоактивных элементов.

2. Методы, основанные на измерении искусственной (наведенной) активности анализируемых элементов; сюда можно отнести все виды активационного анализа.

3. Методы, основанные на взаимодействии внешнего ядерного излучения с ядрами анализируемых элементов. Это фотонно-нейтронный анализ, нейтронно-абсорбционный и нейтронно-радиационный методы анализа, метод, использующий эффект Мессбауэра и др.

4. Методы, основанные на взаимодействии внешнего ионизирующего излучения с атомами анализируемых элементов. Прежде всего это рентгенометрический метод анализа, различные варианты метода, использующего поглощение или рассеяния  $\gamma$ -квантов анализируемой средой, методы, основанные на отражении  $\beta$ -частиц и т.п.

В последние годы изменилась роль отдельных методов в комплексе существующих ядерно-физических методов анализа.

Сохранили и упрочили свое значение, особенно при геоэкологических исследованиях, высокочувствительные радиометрические методы анализа природных и техногенных радионуклидов в инструментальном варианте и с применением химической подготовки проб.

При анализе жидких и твердых проб на большой круг нерадиоактивных элементов широкое применение и развитие получил многоэлементный рентгенометрический метод анализа с применением в качестве источников возбуждающего излучения радионуклидов и маломощных рентгеновских трубок.

Несмотря на высокую чувствительность нейтронно-активационного метода анализа его применение ограничивается из-за высокой стоимости облучения проб и усложнившегося доступа к ядерным реакторам.

Утратили свою роль некоторые из методов анализа, основанные на поглощении или рассеянии излучений и на измерении излучений, сопровождающих ядерные реакции. Это обусловлено тем, что указанные методы рассчитаны на определение ограниченного числа элементов (например, фотонно-нейтронным методом определяется бериллий); другие методы этой группы не отличаются высокой избирательностью (например, при определении бора нейтронно-абсорбционным методом мешающими оказываются элементы с повышенным сечением поглощения нейтронов) и т.д.

Важная особенность ядерно-физических методов неdestructивного анализа - дистанционность измерений, что предопределяет возможность их применения для ускоренной оценки элементного состава руд и горных пород в естественном залегании без отбора проб. Так, например, переносную аппаратуру с успехом используют для радиометрического и рентгенорадиометрического опробования руд на многие интересующие практику элементы, а также для каротажа скважин. Существует переносная аппаратура для определения в горных породах бериллия фотонно-нейтронным методом и т.п.

Благодаря высокой экспрессности и большой производительности, простоте выполнения анализов, надежности анализирующей аппаратуры и возможности ее применения непосредственно на объектах исследования ядерно-физические методы получили применение не только на всех стадиях поисково-разведочных работ, но также для контроля и управления процессами добычи и технологической переработки минерального сырья.

# ЧАСТЬ I. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

## Глава 1. Радиометрический метод анализа

Радиометрический метод элементного и изотопного анализа получил широкое применение в геологоразведочной и многих других отраслях.

Уже в первые послевоенные годы была создана и широко освоена промышленностью целая гамма радиометрических приборов как для анализа отобранных проб, так и для выявления и оценки радиоактивности горных пород и руд в месте их залегания на всех стадиях поисков, разведки и эксплуатации месторождений радиоактивного сырья. В последние годы радиометрические методы находят повсеместное применение для определения природных и техногенных радионуклидов в твердых, жидких и воздушных сферах при решении актуальных экологических задач.

Непосредственное определение урана и тория в пробах горных пород радиометрическим методом затруднено в связи с тем, что ядра указанных элементов не испускают интенсивного проникающего излучения. Их определение так же, как и радионуклидов - продуктов распада уранового и ториевого рядов, немислимо без применения высокочувствительных и точных радиометрических методов.

Инструментальные способы радиометрического анализа основаны либо на измерении общей гамма- и бета-активности проб, либо на исследовании спектрального состава испускаемых пробой излучений; в последние годы получил применение и метод, основанный на временной селекции  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучений проб.

Существенно расширить возможности радиометрического метода анализа позволяет предварительное химическое выделение интересующего радионуклида из пробы и его последующее определение радиометрическими приемами (чаще всего с применением спектрометрии).

### 1.1. Гамма-метод

Измерение общей  $\gamma$ -активности позволяет оценить содержание Ra в порошковых пробах. Методика определений предусматривает последовательные измерения  $\gamma$ -активности герметизированной пробы по мере накопления в ней Rn и продуктов его распада.

В эманлирующих пробах (с нарушенным равновесием между Ra и Rn) для выявления содержания Ra необходимо отдельно определять количество связанного  $Q_{Ra \text{ связ}}$  и свободного радона  $Q_{Rn \text{ своб}}$  в пробе

$$Q_{Ra} = Q_{Rn \text{ связ}} + Q_{Rn \text{ своб}} \quad (1.1)$$

Перед герметизацией контейнера пробу дезманируют, многократно пересыпая ее, и примерно через 3 часа, необходимых для установления равновесия между Rn и продуктами его распада, проводят первое измерение  $\gamma$ -активности пробы. Измеренная активность характеризует содержание в пробе связанного радона  $Q_{Rn\text{ связ}} = A_1$  (где  $A_1$  - активность пробы, % равновесного U);  $\gamma$ -активность пробы измеряют при уровне дискриминации 200-300 кэВ (или при меньшем уровне, но со свинцовым экраном толщиной 1,5-2 мм). При таких условиях активность пробы обусловлена в основном  $\gamma$ -излучением продуктов распада Ra.

В качестве стандарта используют пробу равновесного U, в которой установилось равновесие между Ra и Rn; для этого стандарт герметизируют не менее чем за 30 дней до измерений. Второй раз общую  $\gamma$ -активность герметизированной пробы измеряют через 1-5 дней (в зависимости от содержания U и скорости нарастания активности).

Содержание свободного Rn определяют по формуле

$$Q_{Rn\text{ своб}} = (A_2 - A_1) / [1 - \exp(-\lambda_{Rn}t)], \quad (1.2)$$

где  $A_2$  - активность герметизированной пробы при втором измерении, % равновесного U,

$\lambda$  - постоянная распада Rn,

t - время между первым и вторым измерениями.

Содержание Ra в пробе (в % равновесного U) определяют по формуле (1.1).

Несмотря на высокую производительность и небольшую стоимость определенных Ra указанным методом он имеет ряд ограничений, обусловленных недостаточной точностью, особенно при анализе проб с повышенным содержанием Th и K.

## 1.2. Бета-гамма метод

Раздельное измерение  $\beta$ - и  $\gamma$ -активности проб применяют для анализа двухкомпонентных руд, к которым относят урановые руды с нарушенным радиоактивным равновесием между U и Ra (определяемые компоненты U и Ra) и ураноториевые руды с ненарушенным радиоактивным равновесием (определяемые компоненты U и Th).

Метод основан на различии вкладов каждого компонента в измеряемую активность пробы.

В табл. 1.1 приведены урановые эквиваленты групп U, Ra, Th и K (за единицу принята интенсивность соответствующего излучения U, находящегося в равновесии со всеми продуктами распада). Как видно из табл. 1.1,  $\gamma$ -излучение в ряду U связано в основном с продуктами распада Ra, а интенсивность  $\beta$ -излучения групп U и Ra примерно одинакова.

Обычно проводят одновременные измерения  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения из одной навески при толщине слоя пробы 10-12 мм, т.е. в слоях, насыщенных для  $\beta$ -излучения, и в тонких – для  $\gamma$ -излучения.

В эманулирующих пробах равновесие может быть нарушено между короткоживущими продуктами распада Rn и элементами группы RaD, в которой RaE является  $\beta$ -излучателем. Поскольку RaD имеет сравнительно большой период полураспада (22 года), изменение условий эманулирования проб приводит к нарушению равновесия между элементами групп Rn и Ra.

Урановые эквиваленты групп U, Ra, Th и K по  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучениям

| Группа | Газоразрядные счетчики типа МС |                     | Сцинтилляционные счетчики     |  |
|--------|--------------------------------|---------------------|-------------------------------|--|
|        | $\beta$ -измерения             | $\gamma$ -измерения | $\beta$ -измерения (стильбен) | $\gamma$ -измерения (NaI (Т1) 40x50 мм защита 5 мм А1) |
| U      | 0,52                           | 0,02                | 0,51                          | 0,08   |
| Ra     | 0,48                           | 0,98                | 0,49                          | 0,92   |
| Th     | 0,18                           | 0,43                | 0,18                          | 0,39   |
| K      | 0,0002                         | 0,0002              | 0,00065                       | 0,00015  |

Использование при  $\beta$ -измерениях фильтра толщиной 0,20 г/см<sup>2</sup> практически устраняет погрешности, обусловленные нарушением равновесия между RaE и Rn в эманулирующих пробах, и значительно уменьшает влияние калия. Такой фильтр поглощает значительную часть  $\beta$ -излучения K и RaE; при проведении  $\beta$ -измерений с газоразрядными счетчиками фильтром служит сама стенка счетчика.

Детекторы  $\beta$ -излучения чувствительны и к  $\gamma$ -излучению проб. Для учета влияния  $\gamma$ -излучения можно проводить дополнительные измерения проб с экраном толщиной 1,5 г/см<sup>2</sup>, полностью поглощающим  $\beta$ -излучение. Результаты измерений с экраном вычитают из общего  $\beta$ -счета. Поскольку экран толщиной 1,5 г/см<sup>2</sup> поглощает примерно 10%  $\gamma$ -излучения пробы, скорость счета, полученную при измерениях с экраном, умножают на коэффициент 1,1.

Таким образом,  $\beta$ -активность пробы  $N_0^\beta$  определяют по формуле

$$N_0^\beta = N_1^\beta - 1,1N_2^\beta, \quad (1.3)$$

где  $N_1^\beta$  - скорость счета при измерениях пробы без экрана или с экраном толщиной 0,20 г/см<sup>2</sup>, имп./мин,

$N_2^\beta$  - скорость счета при измерениях пробы с экраном толщиной 1,5 г/см<sup>2</sup>, имп./мин.

При  $\beta$ -измерениях фон не вычитают, так как он автоматически исключается при расчете по формуле (1.3). На основании измерений  $\beta$ - $\gamma$ -активностей пробы можно составить следующие системы уравнений:

для неравновесных урановых руд

$$\left. \begin{aligned} A_\beta &= aQ_U + bQ_{Ra} \\ A_\gamma &= mQ_U + nQ_{Ra} \end{aligned} \right\} \quad (1.4)$$

для равновесных уран-ториевых руд

$$\left. \begin{aligned} A_\beta &= Q_U + cQ_{Th} \\ A_\gamma &= Q_U + pQ_{Th} \end{aligned} \right\} \quad (1.5)$$

где  $A_\beta$  и  $A_\gamma$  - активность пробы по  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучениям, выраженные в эквиваленте равновесного U,

a, b, c - урановые эквиваленты группы U, Ra и Th по  $\beta$ -излучению (см. табл. 1.1),  $Q_U$  и  $Q_{Th}$  - содержание U и Th, %,

$Q_{Ra}$  - содержание Ra, % равновесного U (фактически определяется не Ra, а содержание в пробе связанного Rn),

$m, n, p$  - урановые эквиваленты групп U, Ra и Th по  $\gamma$ -излучению (см. табл. 1.1).

Решение системы уравнений (1.4) дает формулу для определения U в неравновесных урановых рудах

$$Q_U = A_{\beta}n/(n-b) - A_{\gamma}b/(n-b) \quad (1.6)$$

При решении системы уравнений (1.6) формулы для определения U и Th в равновесных уран-ториевых рудах имеют следующий вид:

$$Q_U = A_{\beta}p/(p-c) - A_{\gamma}c/(p-c) \quad (1.7)$$

$$Q_{Th} = (A_{\gamma} - A_{\beta})/(p-c). \quad (1.8)$$

Коэффициенты  $a, b, c, m, n, p$  определяют по данным измерений стандартных проб равновесного U, окиси-закиси U, содержащей элементы группы U до Ra, и равновесного Th.

### 1.3. Гамма-спектральный метод

Метод основан на регистрации  $\gamma$ -излучения проб в нескольких участках спектра, в каждом из которых преобладает излучение определяемого элемента.

С использованием сцинтилляционных спектрометров метод применяют в основном для отдельного определения U, Ra, Th, K в пробах горных пород и руд. При этом содержание K приходится определять лишь при анализе слаборадиоактивных проб, когда  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения K могут искажать результаты определения основных компонентов; 1% K эквивалентен по  $\beta$ -излучению  $6,5 \cdot 10^{-4}\%$  равновесного U, а по  $\gamma$ -излучению - соответственно  $1,5 \cdot 10^{-4}\%$  равновесного U (при измерениях со сцинтилляционным счетчиком).

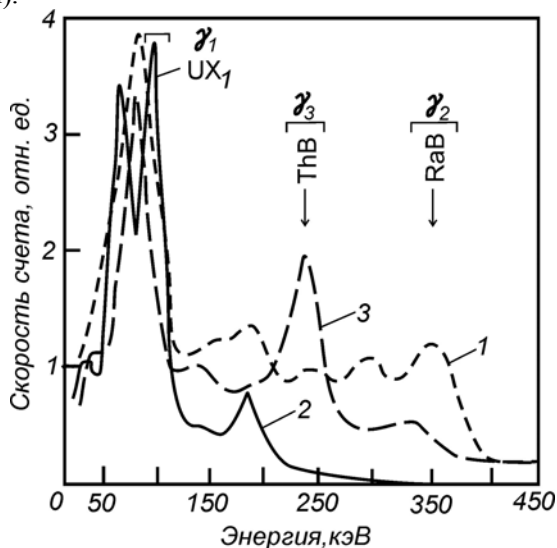


Рис. 1.1. Спектры  $\gamma$ -излучения равновесного U, окиси-закиси U и Th:

1 – проба Th, 2 – проба равновесного U, 3 – проба окиси-закиси U.

Начиная с концентрации U и Th в  $n \cdot 10^{-2}\%$ , а также в пробах с низким содержанием K гамма-спектрометрическим методом определяют U, Ra и Th.

На рис. 1.1 приведены спектрограммы  $\gamma$ -излучения стандарта равновесного U, окиси-закиси U и Th для энергий 50-400 кэВ. Спектры получены с помощью сцинтилляционного спектрометра с кристаллом NaI (Т1) размером 40х50 мм.

В спектре окиси-закиси U четко выделяются три фотопика, соответствующих энергиям 64,93 (UX<sub>1</sub>) и 185 кэВ (<sup>235</sup>U); наибольшей интенсивностью обладает линия с энергией 93 кэВ. Для выделения излучения группы U можно регистрировать как  $\gamma$ -излучение в области 93 кэВ, так и общее  $\beta$ -излучение.

Таблица 1.2

**Урановые эквиваленты радиоактивных компонентов**

| Тип измерений                                | Урановые эквиваленты для излучателей |       |       |                       |
|--|--------------------------------------|-------|-------|-----------------------|
|  | U                                    | Ra    | Th    | K                     |
| $\beta$ -измерения                           | 0,460                                | 0,540 | 0,190 | $6,450 \cdot 10^{-4}$ |
| $\gamma$ -измерения в области:<br>95-110 кэВ | 0,235                                | 0,765 | 0,352 | $0,717 \cdot 10^{-4}$ |
| 1,36-1,54 МэВ                                | 0,006                                | 0,994 | 0,217 | $8,549 \cdot 10^{-4}$ |

В табл. 1.2 приведены урановые эквиваленты групп U, Ra, Th и K для области энергии  $\gamma$ -спектра 95-110 кэВ, 1,36-1,54 МэВ и для  $\beta$ -излучения. Как следует из табл. 1.2, урановые эквиваленты групп U, Ra и Th и при  $\gamma$ -измерениях в области энергий 95-110 кэВ, и при  $\beta$ -измерениях примерно одинаковы, однако вклад излучения калия при  $\beta$ -измерениях на порядок выше, чем при  $\gamma$ -измерениях в области энергий 95-110 кэВ. Для раздельного определения Ra и Th можно использовать  $\gamma$ -измерения в области энергий 180 и 240 кэВ. Однако более высокую чувствительность можно получить по регистрации  $\gamma$ -излучения в области энергий  $\gamma$ -квантов 240 и 350 кэВ. В области энергий 240 кэВ наблюдается максимум для  $\gamma$ -излучения Th, соответствующий линии ThB, а в области 350 кэВ имеется фото-пик RaB.

Определение Th можно также проводить по линии с энергией 2,62 МэВ. Однако из-за низкой эффективности регистрации столь жесткого  $\gamma$ -излучения чувствительность анализа ниже.

Для нахождения содержания K можно проводить измерения в области энергий около 1,5 МэВ (фотопик K 1,46 МэВ) или измерять общее  $\beta$ -излучение. Как видно из табл. 1.2, урановые эквиваленты калия и в том, и в другом случае примерно одинаковы.

На основании измерений в рабочих каналах активности исследуемой пробы и стандартов составляют систему уравнений следующего вида:

$$A_i = A_i^U Q_U + A_i^{Ra} Q_{Ra} + A_i^{Th} Q_{Th} + A_i^K Q_K, \quad (1.9)$$

где:  $A_i$  - активность исследуемой пробы по измерениям в соответствующих каналах, выраженная в эквиваленте равновесного урана,

$A_i^U, A_i^{Ra}, A_i^{Th}, A_i^K$  - урановые эквиваленты группы U, группы Ra, Th и K по данным измерений стандартных проб в соответствующих каналах,

$Q_U, Q_{Th}, Q_K$  - содержание U, Th и K в исследуемой пробе, %,

$Q_{Ra}$  - содержание Ra в исследуемой пробе, % равновесного U.

Решение системы уравнений (1.9) относительно искомых компонентов приводит к формулам:

$$Q_x = a_i A_1 + b_i A_2 + c_i A_3 + d_i A_4 \quad (1.10)$$

где:  $Q_x$  - содержание анализируемого компонента,

$a_i, b_i, c_i, d_i$  - коэффициенты, полученные при решении исходных уравнений (1.9),



$A_1, A_2, A_3, A_4$  - активность пробы в эквиваленте равновесного урана по измерениям в соответствующих каналах.

Урановые эквиваленты определяют по формулам:

$$A_i^U = N_i^U Q_{UR} P_{UR} / N_i^{UR} Q_U P_U, \quad (1.11)$$

$$A_i^{RA} = 1 - A_i^U, \quad (1.12)$$

$$A_i^{Th} = N_i^{Th} Q_{UR} P_{UR} / N_i^{UR} Q_{Th} P_{Th}, \quad (1.13)$$

$$A_i^K = N_i^K Q_{UR} P_{UR} / N_i^{UR} Q_K P_K, \quad (1.14)$$

где:  $N_i^U, N_i^{UR}, N_i^{Th}, N_i^K$  - количество импульсов за вычетом фона при измерениях соответствующих стандартных проб,

$Q_U, Q_{UR}, Q_{Th}, Q_K$  - содержание U, равновесного U, Th и K в стандартах, %,

$P_U, P_{UR}, P_{Th}, P_K$  - масса соответствующих стандартов, г.

Активность пробы (в процентах равновесного U) определяют по формуле:

$$A_i = (N_i^{np} - \Phi_i) Q_{UR} P_{UR} / (N_i^{UR} - \Phi_i) P_{np}, \quad (1.15)$$

где  $N_i^{np}, N_i^{UR}$  - количество импульсов при измерениях пробы и стандарта равновесного U в соответствующем канале, имп./мин.,

$\Phi_i$  - количество импульсов фонового излучения при измерениях в соответствующих каналах.

При измерениях используют герметизированные стандарты равновесного U и Th, в которых установилось радиоактивное равновесие соответственно между Ra и Rn и ThX и ThB.) Стандарт равновесного U герметизируют за 30 дней, а стандарт Th - за 5 дней до измерений.

При использовании сцинтилляционных детекторов с размерами кристалла NaI(Tl) диаметром 40 и высотой 50 мм для массы пробы порядка 300-350 г пределы обнаружения метода составляют по U  $5 \cdot 10^{-4}\%$ , по Ra -  $1,5 \cdot 10^{-4}\%$  равновесного U, по Th -  $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ , по K - 0,5% (при времени измерений 60 мин.). Для проб с содержанием U и Th  $n \cdot 10^{-4}\%$  и K 3-8% средняя квадратическая погрешность определений U не превышает  $\pm 20\%$ , а Ra, Th и K - соответственно  $\pm 10 \div 15\%$ .

Для повышения чувствительности в блоке детектирования используют кристаллы большого размера (например, 70x70 мм), а массу пробы увеличивают до 1000-1200 г; в этом случае пределы обнаружения улучшаются примерно на порядок. Достижимые при этом чувствительность и точность обеспечивают отдельные количественные определения U, Ra, Th и K во всех типах горных пород, кроме ультраосновных, имеющих ограниченное распространение.

Возможности гамма-спектрометрического метода расширяются с переходом к аппаратуре на полупроводниковых детекторах, обладающих высоким энергетическим разрешением. Наибольшее применение в радиометрической аппаратуре получили в настоящее время германиевые детекторы коаксиального или планарного типа. Эти детекторы уступают в эффективности сцинтилляционным детекторам при регистрации жесткого  $\gamma$ -излучения, но они позволяют четко выделять линии  $\gamma$ -квантов в низкоэнергетической области спектра, а именно в этой области многие природные радионуклиды испускают интенсивные линии  $\gamma$ -квантов. Современные гамма-спектрометры с полупроводниковыми детекторами большого объема из особо чистого германия («Ortec», «Canberra») по эффективности практически не уступают сцинтилляционным, а по энергетическому разрешению значительно превосходят их. Это позволяет как минимум на порядок улучшить нижние пределы

измеряемых концентраций радиоактивных элементов, особенно в низкоэнергетических областях спектра.

#### 1.4. Способ временной селекции регистрируемых излучений

Многие промежуточные изотопы радиоактивных рядов U и Th образуют коротко-живущие пары со временем жизни дочернего изотопа от  $n \cdot 10^{-6}$  до  $n \cdot 10^1$  с, что позволяет применять для их определения метод запаздывающих совпадений.

Сущность метода заключается в избирательной регистрации излучений, связанных с последовательным распадом изотопов в цепочках короткоживущих пар, например  $\text{RaC}^\beta \rightarrow \text{RaC}^{1\alpha} \rightarrow$ . Кроме того, ряд изотопов образуется в возбужденных состояниях со временем жизни от  $n \cdot 10^{-16}$  до  $n \cdot 10^{-8}$  с, и распад этих изотопов сопровождается каскадом излучений, например  $^{235}\text{U}^\alpha \rightarrow ^{231\text{m}}\text{Th}^\gamma \rightarrow$ , регистрируемых по методу быстрых совпадений.

Интервал времени между появлением стартового и последующего излучения пары, так называемый хронометрический интервал, для парных распадов естественных радиоактивных изотопов различается в сотни и тысячи раз и составляет от  $n \cdot 10^{-9}$  с (быстрые пары) до  $n \cdot 10^1$  с (запаздывающие пары).

Длительность хронометрического интервала  $t_x$  связана с периодом полураспада  $T_{1/2}$  короткоживущего дочернего изотопа пары

$$t_x = (6 \div 10) T_{1/2}.$$

Для измерения активности различных изотопов хронометрические интервалы могут быть выбраны неперекрывающимися.

Введение нового аналитического параметра - времени жизни радиоактивного ядра - позволяет проводить определение большинства естественных радионуклидов, распадающихся с каскадами  $\beta$ - $\gamma$ -,  $\alpha$ - $\gamma$ - и  $\gamma$ - $\gamma$ -излучений, либо запаздывающих во времени распадов генетических пар изотопов ( $\beta$ - $\alpha$ - и  $\alpha$ - $\alpha$ -пары).

Прообразом способа временной селекции является разделение Rn ( $T_{1/2}=3,8$  дня), торона ( $T_{1/2}=54,5$  с), актинона ( $T_{1/2}=3,9$  с) эманационным методом, что осуществлялось изменением скорости прокачки эманации через входную систему электрометра.

С усовершенствованием электронных схем совпадений и созданием схем запаздывающих совпадений появилась возможность проводить селективное определение ряда более короткоживущих изотопов. В табл. 1.3 приведены некоторые генетические пары, которые можно использовать при анализе.

Для определения содержаний  $^{214}\text{Bi}(\text{RaC})$  и  $^{212}\text{Bi}(\text{ThC})$  в порошковых пробах разработан способ, основанный на регистрации запаздывающих  $\beta$ - $\alpha$ -совпадений, и устройство для его реализации.

Применение запаздывающих совпадений позволяет уменьшить фон установки до единиц импульсов за рабочий день, поэтому при чувствительности порядка 500 имп./мин. на 1% равновесного U и 140 имп./мин. на 1% равновесного Th можно проводить раздельное определение равновесных U и Th в горных породах от  $10^{-6}\%$  и выше при массе пробы 10-20 г. Прибор применяли для анализа металлометрических проб различного состава с содержанием равновесного U от  $5 \cdot 10^{-5}$  до 0,16%. Точность определения кларковых содержаний RaC и ThC в металлометрических пробах составляет 30 отн. % при измерениях в течение 1 ч и может быть улучшена до 10 отн. % с помощью увеличения длительности измерения.

## Генетические пары

| Семейство         | Группа  | Генетическая пара                 | Тип распада         | $T_{1/2}$ дочернего изотопа, с |
|-------------------|---------|-----------------------------------|---------------------|--------------------------------|
| $^{238}\text{U}$  | Радон   | $^{214}\text{Bi}-^{214}\text{Po}$ | $\beta$ - $\alpha$  | $1,6 \cdot 10^{-4}$            |
|                   |         | $^{218}\text{Po}-^{218}\text{At}$ | $\beta$ - $\alpha$  | 2,0                            |
| $^{235}\text{U}$  | Актинон | $^{223}\text{Ra}-^{219}\text{Rn}$ | $\alpha$ - $\alpha$ | 3,9                            |
|                   |         | $^{219}\text{Rn}-^{215}\text{Po}$ | $\alpha$ - $\alpha$ | $1,8 \cdot 10^{-3}$            |
|                   |         | $^{211}\text{Bi}-^{211}\text{Po}$ | $\beta$ - $\alpha$  | 0,52                           |
|                   |         | $^{215}\text{Bi}-^{215}\text{Po}$ | $\beta$ - $\alpha$  | $1,8 \cdot 10^{-3}$            |
| $^{232}\text{Th}$ | Торон   | $^{219}\text{At}-^{219}\text{Rn}$ | $\beta$ - $\alpha$  | 3,9                            |
|                   |         | $^{220}\text{Rn}-^{216}\text{Po}$ | $\beta$ - $\alpha$  | 0,16                           |
|                   |         | $^{212}\text{Bi}-^{212}\text{Po}$ | $\alpha$ - $\alpha$ | $3,0 \cdot 10^{-7}$            |
|                   |         |                                   | $\beta$ - $\alpha$  |                                |

Основные блоки прибора - комбинированный сцинтилляционный детектор, двух-канальная электронная схема для регистрации запаздывающих совпадений и измерители общей  $\alpha$ - и  $\beta$ -активности проб.

Комбинированный сцинтиллятор состоит из слоя сернистого цинка, активированного серебром, который нанесен с поверхностной плотностью  $10 \text{ мг/см}^2$  на световод из сцинтиллирующей пластмассы (полистирол с  $p$ -терфенилом и РОРОР) толщиной около 1 мм. Сцинтиллятор имеет диаметр 100 мм и оптически сочленен с фотоэлектронным умножителем (ФЭУ). Различная длительность высвечивания сернистого цинка и пластмассового сцинтиллятора под воздействием  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц позволяет дифференцировать импульсы в выходном устройстве ФЭУ по форме и длительности.

Принцип действия регистрирующей электронной схемы для выделения парных  $\beta$ - $\alpha$ -распадов сводится к следующему: импульсом от  $\beta$ -частицы открывается на определенный интервал времени окно пропускающей ячейки; импульс от  $\alpha$ -частицы, пришедший в этот временной интервал, фиксируется в регистраторе парного  $\beta$ - $\alpha$ -распада.

Поскольку периоды полураспада дочерних изотопов пар  $^{214}\text{Po}$  (RaC) и  $^{212}\text{Po}$  (ThC') различаются в 540 раз, можно выбрать неперекрывающиеся хронометрические интервалы для парных распадов, обеспечивающие вероятности регистрации более 90%. Интервал времени после прихода стартовой  $\beta$ -частицы для пропуска  $\alpha$ -частицы составляет в канале регистрации  $^{212}\text{Bi}$  (RaC)  $1,5 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-3}$  с.

Количество регистрируемых совпадений пропорционально содержанию в пробе равновесного урана или тория:

$$n_U = A_{\beta-\alpha} r [1 - \exp(-\lambda\tau)], \quad (1.16)$$

где:  $n_U$  - скорость счета совпадений,

$A_{\beta-\alpha}$  - активность излучающего объема пробы по парным распадам,

$r$  - постоянная прибора, отражающая геометрические параметры установки и эффективность регистрации частиц в детекторе,

$\lambda$  - постоянная распада дочернего изотопа пары,

$\tau$  - длительность временного окна электронной схемы регистрации запаздывающих совпадений.

Фоном при регистрации совпадений служит случайные совпадения, появление которых связано с некоторой вероятностью, возрастающей с увеличением общей  $\beta$ - и  $\alpha$ -активности проб:

$$n_{\text{сл}} = A_{\beta} A_{\alpha} \tau, \quad (1.17)$$

где:  $n_{\text{сл}}$  - количество случайных совпадений,

$A_{\beta}$ ,  $A_{\alpha}$  - активность излучающего объема пробы по  $\beta$ - и  $\alpha$ -излучению.

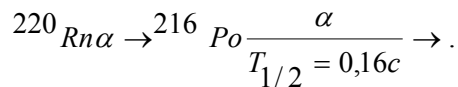
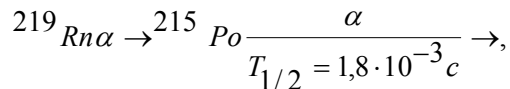
Расчет содержания RaC, ThC в пробах  $Q^{\text{пр}}$  проводят по формуле:

$$Q^{\text{пр}} = Q_{\text{ст}}(n_{\text{рег}} - n_{\text{сл}}) / (n_{\text{рег}}^{\text{ст}} - n_{\text{сл}}^{\text{ст}}), \quad (1.18)$$

где:  $Q_{\text{ст}}$  - содержание искомого элемента в стандарте,

$n_{\text{рег}}$  - количество совпадений, регистрируемых при длительности временного интервала, которая соответствует RaC и ThC.

Существует способ регистрации запаздывающих  $\alpha$ - $\alpha$ -совпадений для определения содержания актинона и торона в газе по парным распадам:



При анализе порошковых проб вещество предварительно переводят в раствор, и извлеченную эманацию измеряют в сцинтилляционной камере. Достигнуты пределы обнаружения  $2 \cdot 10^{-5}\%$  равновесного U и  $2 \cdot 10^{-6}\%$  равновесного Th при измерении в течение нескольких часов.

Применение способов быстрых  $\beta$ - $\alpha$ -,  $\alpha$ - $\gamma$ -,  $\gamma$ - $\gamma$ - совпадений позволяет также существенно улучшить пределы обнаружения при определении изотопов  $\text{UX}_1$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ , RaB, ThB, ThC".

#### 1.4.1. Бета-альфа-метод с временной селекцией излучений

Селективные определения RaC и ThC по измерениям запаздывающих  $\beta$ - $\alpha$ -совпадений с различными хронометрическими интервалами, дополненные измерениями общей  $\beta$ - и  $\alpha$ -активности пробы, позволяют проводить многокомпонентный анализ проб.

В слаборадиоактивных горных породах с радиоактивным ненарушенным равновесием между природными радионуклидами этим методом может быть определено содержание U (равновесного с RaC), Th (в равновесии с ThC) и K. Для рудных концентраций необходимы дополнительные измерения проб в слоях различной толщины с целью учета влияния их эманирования; в тех случаях, когда измеряются пробы небольшой величины (1-1,5 мм), вводятся поправки для приведения пробы к насыщенному по  $\beta$ -излучению слою. С учетом дополнительных измерений и введения поправок в пробах можно определить содержание U, Ra, Th и K; результаты этих определений зависят от вещественного состава проб.

Незначительное при измерениях по  $\beta$ -излучению влияние минерального состава и степени неоднородности проб оказывается весьма существенным при измерениях проб по  $\alpha$ -излучению.

Известно, что выход  $\alpha$ -частиц зависит от средней атомной массы минерала, а также от количества и площади зерен радиоактивных минералов в приповерхностном слое пробы. Для учета этого влияния можно вводить поправки, обусловлен-

ные, в частности, различиями в плотности исследуемых и стандартных проб, однако минимальные погрешности обеспечиваются близостью вещественного состава сравниваемых проб.

Для определения Ra в порошковых пробах методом регистрации запаздывающих  $\beta$ - $\alpha$ -совпадений создана специальная аппаратура, состоящая из сцинтилляционного блока детектирования и анализатора импульсов. Блок детектирования состоит из герметичного контейнера в виде диска, торцевые стенки которого являются комбинированными сцинтилляторами; контейнер располагается между фотоэлектронными умножителями, с выхода которых сигнал поступает к входу анализатора импульсов.

Пробу помещают в контейнер и герметизируют для установления радиоактивного равновесия между  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{222}\text{Rn}$ ; эманулирующие пробы измеряют дважды: до герметизации и после выдержки.

### **1.5. Радиохимические методы**

Сущность радиохимического метода заключается в химическом выделении из анализируемой пробы интересующих радионуклидов и последующем их определении радиометрическими приемами. Этот метод часто используют для определения Ra и Th(ThX) по их эманациям. Химическая обработка исследуемой пробы при этом заключается в переведении ее в раствор и осаждении изотопов  $^{226}\text{Ra}(\text{Ra})$ ,  $^{224}\text{Ra}(\text{ThX})$  и  $^{223}\text{Ra}(\text{AcX})$  с сульфатом бария.

Продукты распада изотопов Ra - газообразные элементы, их можно выделить из раствора, перевести в специальные камеры и определить  $\alpha$ -активность эманации и продуктов их распада. Поэтому метод получил название эманационного.

#### **1.5.1. Эманационный метод определения радия**

Для определения содержания Ra приготовленный раствор пробы помещают в специальный стеклянный сосуд - барботер (рис. 1.2), затем продувают его насосом или грушей в течение 10-15 мин для удаления Rn, после чего запаивают обе его трубки. Количество накопившегося в барботере Rn  $Q_{\text{Rn}}$  (в Ки) определяют по выражению

$$Q_{\text{Rn}} = Q_{\text{Ra}} [1 - \exp(-\lambda t)], \quad (1.19)$$

где:  $Q_{\text{Rn}}$  - содержание Ra,

$\lambda$  - постоянная распада Rn,

$t$  - время, истекшее после запаивания барботера.

Для накопления максимального (равновесного с Ra) количества Rn необходимо около 30 дней, однако на практике длительность накопления обычно не превышает 7 дней, так как за это время накапливается 72% Rn, равновесного с Ra. При анализе проб с высоким содержанием Ra (более  $10^{-10}$  Ки) время накопления может быть уменьшено до 1-3 сут. без ущерба для точности определений.

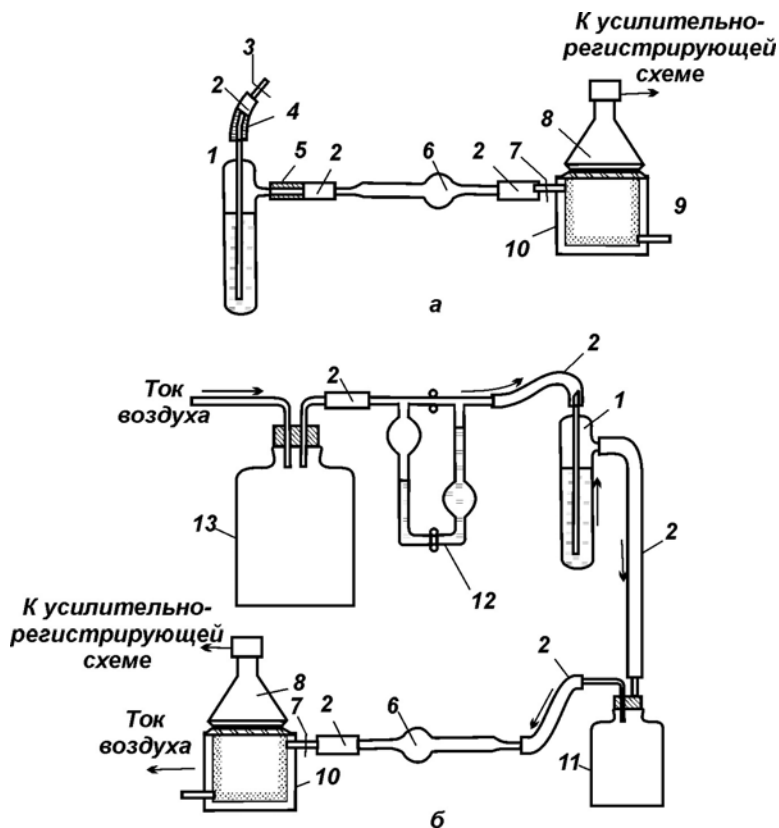
Для измерения  $\alpha$ -активности накопившегося Rn применяют приборы со сцинтилляционными камерами, устройство которых схематично показано на рис. 1.2.

Камера представляет собой полый металлический цилиндр с двумя штуцерами, снабженными герметичными краниками, предназначенными для введения эманации в камеру и ее продувания. На внутреннюю поверхность камеры нанесен слой люминофора ZnS (Ag) толщиной примерно  $100 \text{ мг/см}^2$ .

Сцинтилляции, возникающие при бомбардировке люминофора  $\alpha$ -частицами, воздействуют на фотокатод умножителя через прозрачное окно в камере. Вследствие высокой конверсионной эффективности люминофора ZnS (Ag) и большой энергии  $\alpha$ -частиц возникающие в камере сцинтилляции обладают достаточной интенсивностью для регистрации их ФЭУ, который не имеет непосредственного оптического контакта с камерой.

Радон из барботера в камеру переводят вакуумным способом: из эманационной камеры откачивают воздух (примерно до 20-30 мм рт. ст.) и к камере резиновым шлангом подсоединяют барботер, как показано на рис. 1.2. Во избежание попадания раствора из барботера в камеру используют осушитель, например  $\text{CaCl}_2$ , помещенный в стеклянную трубку.

При определении малых количеств Rn для предотвращения погрешностей за счет зараженности воздуха лаборатории эманациями следует использовать баллоны с азотом или сжатым воздухом.



**Рис. 1.2.** Схема измерений эманаций с переводением ее в измерительную камеру вакуумным (а) и циркуляционным (б) способами.

1 – барботер с исследуемым раствором; 2 – соединительные резиновые шланги; 3- краник-зажим; 4, 5 – трубки барботера; 6 – трубка с хлористым кальцием; 7 – впускной штуцер с краном; 8 – ФЭУ; 9 – выпускной штуцер с краном; 10 – сцинтилляционная камера; 11 – промежуточная емкость; 12 – реометр; 13 – буферная емкость.

После введения Rn в камеру измеряемая  $\alpha$ -активность быстро возрастает вследствие накопления короткоживущих продуктов распада Rn ( $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Po}$ ), которые также являются  $\alpha$ -излучателями. Через 3 ч после введения радона  $\alpha$ -активность достигает максимального значения и начинает медленно уменьшаться по мере распада самого Rn. В связи с этим измерения обычно начинают через 1-3 ч после введения Rn. Если измерения проведены раньше, чем через 3 ч, то в результаты вводится соответствующая поправка.

Концентрацию Ra в пробе рассчитывают по формуле

$$Q_{\text{Ra}} = \varepsilon N / [1 - \exp(-\lambda_{\text{Rn}} t)] P, \quad (1.20)$$

где:  $\varepsilon$  - коэффициент, учитывающий чувствительность установки (определяется путем эталонирования),

$N$  - регистрируемая активность за вычетом фона,

$t$  - время накопления радона в барботере,

$P$  - масса пробы, г.

Содержание Ra в пробе (в процентах равновесного U) вычисляют по формуле:

$$Q_{\text{U}} = (Q_{\text{Ra}} / 3,4 \cdot 10^{-7}) \cdot 100\% \quad (1.21)$$

Очевидно, что при равновесии между U и Ra эманационный метод позволяет определять в пробе содержание U. Установку эталонируют, измеряя активность стандартного раствора Ra. Порядок измерений при эталонировании такой же, как и при измерении пробы.

Эталонировочный коэффициент  $\varepsilon$  рассчитывают по формуле

$$\varepsilon = Q_{\text{Ra}}^{\text{ст}} [1 - \exp(-\lambda_{\text{Rn}} t)] / N \quad (1.22)$$

### 1.5.2. Определение тория в растворах

Эманация Th - торон (Tn) - продукт распада ThX. Следовательно, результаты измерения  $\alpha$ -активности Tn характеризуют содержание ThX, а не Th. Однако ThX практически всегда находится в равновесии с Th, так как продукты распада тория обладают малой продолжительностью жизни.

Торон имеет период полураспада всего 54,5 с и в процессе перевода в камеру он практически полностью распадается. При измерении Th используют метод непрерывного тока воздуха, увлекающего возникающие атомы Tn в эманационную камеру (циркуляционный метод). Измерительная установка для работы циркуляционным способом схематически показана на рис. 1.2.

Число атомов Tn, распадающихся в эманационной камере в единицу времени, определяется выражением:

$$N = aq \left\{ \exp[-\lambda_{\text{v}_1} / \omega] - \exp[-\lambda(\text{v}_1 + \text{v}_2) / \omega] \right\}, \quad (1.23)$$

где:  $\alpha$  - доля Tn, увлекаемая потоком воздуха,

$q$  - количество Tn, выделяемого из анализируемой жидкой пробы в единицу времени,

$\lambda$  - постоянная распада Th,

$\text{v}_1$  - объем воздуха в подводящей системе (в барботере над поверхностью раствора, осушителя и соединительных трубках),

$\text{v}_2$  - объем эманационной камеры,

$\omega$  - объемная скорость тока воздуха (например, в литрах в минуту).

Первый член выражения в скобках учитывает долю  $T_n$ , дошедшего до измерительной камеры, второй - обозначает долю  $T_n$ , не успевшего распасться во время нахождения в измерительной камере.

В целом выражение в скобках формулы (1.23) представляет долю распадающегося в эманационной камере  $T_n$  по отношению ко всему  $T_n$ , испускаемому пробой, и называется коэффициентом использования  $T_n$ . Из выражения (1.23) следует, что чувствительность установки тем выше, чем больше объем эманационной камеры и чем меньше объем остальных элементов системы.

С увеличением объемной скорости (скорости продувания) коэффициент использования  $\rho$  возрастает, достигая максимального значения при  $\omega_{\text{опт.}}$ , и далее снижается, асимптотически приближаясь к нулю. Обычно  $\rho \approx 70\%$ . Перед началом измерений проб экспериментально определяют оптимальную скорость тока воздуха путем измерений числа импульсов в единицу времени при различной скорости продувания барботера с раствором, содержащим  $Th$ ; скорость тока воздуха определяют реометром. Для достижения равномерного тока воздуха между нагнетающим насосом и реометром помещают буферную емкость на 2-5 л.

Чтобы исключить влияние актинона, который может присутствовать в исследуемом растворе, между барботером и эманационной камерой помещают сосуд (промывалку) емкостью 0,5 л. Проходя через этот сосуд, актинон успевает полностью распасться ( $T_{Ac} = 3,92$  с). Фон прибора определяют при прокачивании барботера с дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой.

До начала измерений пробы через систему продувают в течение 5-6 мин воздух, чтобы в ней установилось постоянное распределение  $T_n$ . Стандарт, пробу и фон измеряют в идентичных условиях при одной и той же скорости тока воздуха.

Содержание  $Th$  вычисляют по формуле:

$$Q_{Th} = Q_{ст} N_{пр} / N_{ст} P \exp(-\lambda t), \quad (1.24)$$

где:  $Q_{Th}$  - содержание тория в сухой пробе, г/г пробы,

$Q_{ст}$  - содержание тория в стандарте, г,

$N_{пр}$  и  $N_{ст}$  - количество импульсов (или ионизационный ток) за вычетом фона для пробы и стандарта соответственно,

$P$  - навеска пробы, г,

$\exp(-\lambda t)$  - поправка на распад  $ThX$  в приготовленном растворе,

$\lambda$  - постоянная распада  $ThX$ ,

$t$  - время с момента отделения  $ThX$  (в раствор) до момента измерения.

В раствор для определения  $Th$  обычно попадает небольшое количество  $RdTh$ , являющегося изотопом  $Th$ , который, распадаясь, дает дополнительное количество  $ThX$ . Поэтому измерения следует проводить как можно быстрее после приготовления раствора. Через 5 ч после приготовления раствора погрешность за счет неполного отделения  $RdTh$  не превышает 1-2%. При определении тория в пробах с высоким содержанием  $U$  возможно завышение результатов из-за влияния  $Rn$  (начиная с  $1 \cdot 10^{-9}$  г  $Ra$  и выше).

Для введения поправки на  $Rn$  установку калибруют раствором с известным содержанием  $Ra$  в условиях измерения  $T_n$ . Пользуясь такой калибровкой и зная содержание  $Ra$  в исследуемом растворе, можно ввести соответствующую поправку.



## 1.6. Изотопный анализ природных радионуклидов

Интенсивная миграция радионуклидов в природе приводит к нарушению радиоактивного равновесия между различными элементами и существенным изменениям изотопного состава природных радионуклидов.

При геохимических поисках радионуклидов сведения об изотопном составе таких элементов как U, Th, Ra помогают выяснять причину и время возникновения повышенных концентраций радионуклидов в горных породах и выделять рудные аномалии.

Наиболее интересны определения отношений изотопов с большими периодами полураспада, сравнимыми со временем формирования молодых геологических образований. Для минералов руд и горных пород это изотопные отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $\text{Io}/^{238}\text{U}$ ,  $\text{Ra}/\text{Io}$ , реже -  $\text{RdTh}/\text{Io}$ ,  $\text{Io}/^{232}\text{Th}$ ,  $\text{Io}/\text{Ra}$ .

Для природных вод характерно отсутствие радиоактивного равновесия в радиоактивных рядах U и Th, что предполагает использование специальных методов прямого определения радионуклидов, избегая косвенных и расчетных оценок, возможных при анализе горных пород и руд.

Близкие химические свойства изотопов одного элемента не дают возможности определить их раздельно химическими методами. Применение чисто радиометрических методов также не всегда эффективно, ибо для некоторых радионуклидов энергии излучений близки, и при их совместном нахождении спектры излучений перекрывают друг друга. В связи с этим для изотопного анализа обычно применяют радиохимический метод. Путем химической обработки выделяют изотопы  $\text{U} (^{238}\text{U} + ^{235}\text{U} + ^{234}\text{U})$ ,  $\text{Ra} (^{226}\text{Ra} + \text{AcX} + \text{ThX} + \text{MsThI})$  и  $\text{Th} (^{232}\text{Th} + \text{RdTh} + \text{Io})$ .

В последние годы широкое распространение получили селективные радиохимические методики с использованием изотопных индикаторов ( $^{232}\text{U}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{243}\text{Am}$  и др.), позволяющие выполнять высокоточные прямые определения радионуклидов как на классических альфа-спектрометрах, так и на альфа-радиометрах с функциями альфа-спектрометра (например, УМФ-2000 «SpectraDec») или альфа-спектрометрах с сцинтилляционными детекторами (CsJ).

Изотопы урана характеризуются следующими видами излучений: 1)  $\alpha$ -излучением с энергией 4,13-4,18 МэВ ( $^{238}\text{U}$ ), 4,72-4,76 МэВ ( $^{234}\text{U}$ ) и 4,39 МэВ ( $^{235}\text{U}$ ), 2)  $\beta$ -излучением продуктов распада  $\text{UX}_1$ ,  $\text{UX}_2$ ,  $\text{UZ}$  ( $E_\beta$  равно 0,19; 2,32; 1,5 МэВ), которые быстро накапливаются в препарате, 3)  $\gamma$ -излучением небольшой интенсивности (см. табл. П.1). Наиболее характерно и удобно для раздельного определения изотопов урана  $\alpha$ -излучение.

При равновесных количествах изотопов урана  $\alpha$ -активности  $^{238}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}$  одинаковы, а  $\alpha$ -активность  $^{235}\text{U}$  составляет примерно 5%  $\alpha$ -активности  $^{238}\text{U}$ .

Препарат с изотопами Th обладает  $\alpha$ -излучением  $\text{Io}$  (4,61-4,68 МэВ),  $^{232}\text{Th}$  (3,91-3,98 МэВ), радиотория (5,34-5,42 МэВ), а также накапливающихся продуктов распада радиотория ThX (5,68 МэВ), Tn (6,28 МэВ), ThA (6,77 МэВ), ThC (6,07 МэВ) и ThC (8,78 МэВ). Бета-излучение препарата обусловлено  $\text{UX}_1$  и продуктами его распада, а  $\gamma$ -излучение – в основном продуктами распада радиотория. Для идентификации изотопов Th наиболее удобно также  $\alpha$ -излучение.

Изотопы Ra определяют эманационным методом, рассмотренным выше.

Для спектрометрических измерений  $\alpha$ -излучения могут быть использованы три типа детекторов: импульсная ионизационная камера, сцинтилляционный и полупроводниковый детекторы.

На рис. 1.3 показаны кривые амплитудного распределения, полученные с помощью импульсной ионизации камеры для препаратов с изотопами U и Th.

В современных аналитических центрах наиболее распространены многокамерные (до 8-10) альфа-спектрометры с полупроводниковыми ионно-имплантированными кремниевыми детекторами площадью от 400 до 2000 мм<sup>2</sup> и вакуумной откачкой, обладающие высоким энергетическим разрешением (25 кэВ) и достаточно высокой эффективностью регистрации альфа-частиц – до 45%.

Импульсные ионизационные камеры встречаются существенно реже, так как более сложны в устройстве и эксплуатации.

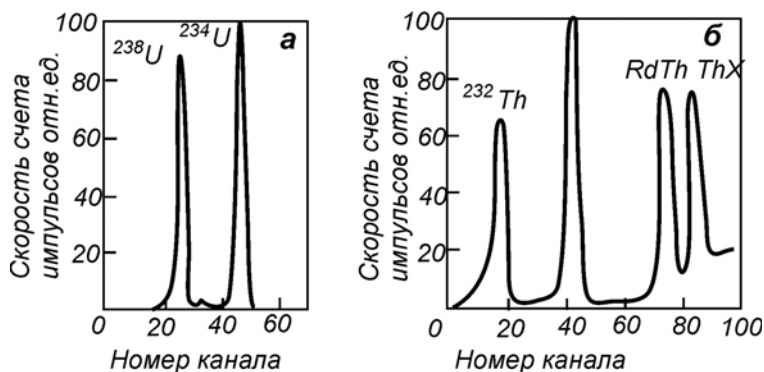


Рис. 1.3. Спектры  $\alpha$ -излучения нуклидов U (а) и Th (б).

Для определения изотопного отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  суммируют количество импульсов, зарегистрированных в каналах, относящихся к пикам  $^{234}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ , и берут отношение полученных таким образом параметров измерения счета.

При равновесных количествах изотопов U отношение пиков  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  равно единице. В природных образцах горных пород наблюдаются колебания указанного изотопного отношения в пределах от 0,6-0,7 до 5 и даже 10.

Аналогичным образом интерпретируются спектрограммы, полученные для препаратов с изотопами Th. Изотопные отношения  $\text{RdTh}/\text{Io}$  и  $\text{Io}/\text{Th}$  вычисляют по отношению количеств импульсов в соответствующих пиках амплитудного распределения. Для определения изотопного отношения  $\text{Io}/^{238}\text{U}$  измеряют отношение изотопов тория  $\text{Io}/\text{UX}_1$ . Такие измерения правомерны, поскольку  $\text{UX}_1$  практически всегда находится в равновесии с  $^{238}\text{U}$ .

Для проб, в которых отсутствуют Th и продукты распада, приготовленный препарат с изотопами Th содержит только ионий и  $\text{UX}_1$ . Следовательно,  $\alpha$ -активность препарата характеризует содержание Io, а  $\beta$ -активность - содержание  $\text{UX}_1(^{238}\text{U})$ .

Продуктом распада  $\text{UX}_1$  является  $\text{UX}_2$  с периодом полураспада  $T=1,18$  мин. Следовательно, уже через несколько минут после выделения изотопов в препарате будет присутствовать равновесное количество  $\text{UX}_2$ , и  $\beta$ -активность препарата будет обусловлена как  $\text{UX}_1$ , так и  $\text{UX}_2$ .

Интенсивность  $\beta$ -излучения ( $\text{UX}_1+\text{UX}_2$ ) обычно невелика - единицы или первые десятки импульсов в минуту. Поэтому для измерений необходимо использовать аппаратуру, обладающую низким уровнем фона и высокой чувствительностью, в том числе и к мягкому  $\beta$ -излучению (для  $\text{UX}_1$   $E=0,19$  МэВ).

В практике измерений низких уровней активности в настоящее время широко используются альфа-бета-счетчики на основе газопоточных пропорциональных детекторов («Berthold», «Canberra», «Tesla») и альфа-бета-радиометры с PIPS-детекторами (УМФ-2000). Оба типа радиометров оснащены комбинированной системой подавления фона (защитный детектор со схемой антисовпадений + пассивная защита из свинца).

### **1.7. Радиографический метод**

При поглощении ионизирующих излучений в фотоэмульсии в результате химических реакций остается скрытое изображение, которое после фотообработки эмульсии становится видимым. Наибольшей способностью воздействовать на фотоэмульсии обладают  $\alpha$ -частицы с малой длиной пробега в эмульсии (несколько десятков микрон). Если к фотопластинке плотно прижать поверхность минерала, содержащего радиоактивные элементы, и после определенной выдержки пластинку проявить, то на полученной таким образом радиографии места почернения будут соответствовать участкам минерала, содержащим радиоактивные элементы. Изучение радиографического изображения дает возможность выяснить характер распределения радиоактивного вещества на поверхности исследуемого объекта и оценить его содержание.

Различают две модификации радиографического метода – макрорадиографию и микрофотографию.

При макрорадиографических исследованиях о распределении и количестве радионуклидов в объекте судят по визуальным наблюдениям или на основании фотометрических измерений плотности почернения фотоэмульсии. Этот метод применяется для выяснения характера распределения радиоактивных минералов в породах и рудах.

Поверхность образца шлифуют, полируют и плотно накладывают на эмульсионный слой. С помощью специального зажима образец фиксируют на эмульсионном слое и выдерживают в темном помещении до получения скрытого изображения радиоактивных включений. Время выдержки зависит от содержания радионуклидов; его выбирают экспериментально. При содержании в минералах 3–5 % равновесного U время выдержки равно примерно 1,5–2 сут.; после этого фотопластинки проявляются.

При микрофотографических исследованиях проводят анализ треков отдельных  $\alpha$ -частиц в эмульсионном слое (детекторе) с помощью микроскопа. Содержание радионуклидов в минералах оценивают по плотности следов  $\alpha$ -частиц, сравнивая с плотностью следов от стандартных образцов. Плотность следов определяют по их количеству на единицу площади при одной и той же выдержке. Участки препарата (шлифа) совмещают с помощью микроскопа с соответствующими им участками радиографии. Рассматривая под микроскопом одновременно потемнения на детекторе и соответствующее ему минеральное включение в препарате, устанавливают с каким минералом связана радиоактивность.

Содержание радионуклидов в минералах определяют путем измерения плотности потемнения детектора от пробы (минерала) и стандартных образцов, экспонировавшихся одновременно или при одной и той же выдержке.

Для измерения плотности потемнения на радиографии используются микрофотометры, анализаторы изображения, компьютерные программы обработки изображения.

## **1.8. Радиометрическая аппаратура**

Структурная схема радиометрического прибора включает детектор излучений, усилительно регистрирующую схему к нему и узел питания. В приборах, использующих спектрометрические детекторы, в схему входят усилитель импульсов на выходе детектора, амплитудный анализатор и блок обработки информации.

### **Детекторы излучений**

В современной анализирующей аппаратуре используются детекторы, основанные на ионизационном или сцинтилляционном принципах регистрации излучений. Энергия поглощенной детектором заряженной частицы или  $\gamma$ -кванта преобразуется в электрический импульс на выходе детектирующего устройства.

В радиометрической аппаратуре применяются детекторы, в которых имеет место пропорциональная зависимость между поглощенной энергией регистрируемой частицы или кванта и амплитудой импульса на выходе детектора.

Одна из основных характеристик такого детектора - его энергетическое разрешение, которое характеризует способность детектора разделять близкие по спектру линии моноэнергетического излучения, воспринимаемого детектором. Численно величину разрешения  $S$  оценивают отношением (в процентах) ширины пика кривой амплитудного распределения на половине высоты этого пика к энергии измеряемого монохроматического излучения.

Важной характеристикой детектора является его эффективность, т.е. отношение числа регистрируемых им частиц или квантов к числу, падающих на его рабочую поверхность.

Существенным параметром является также мертвое время детектора, характеризующее тот временной интервал, в течение которого детектор остается нечувствительным к падающему излучению. Большое мертвое время приводит к появлению просчетов и делает детектор не пригодным для регистрации излучения высокой интенсивности.

К наиболее распространенным спектрометрическим детекторам относятся сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы. Сцинтилляционный детектор представляет собою сочетание люминофора, в котором поглощаемые частицы или кванты вызывают световые вспышки-сцинтилляции, и фотоэлектронного умножителя (или другого чувствительного фотоэлемента), который эти вспышки преобразовывает в электрические импульсы.

Чаще всего в качестве люминофоров-сцинтилляторов применяют неорганические кристаллы, так называемые кристаллофосфоры. Обычно это галогениды щелочных металлов, активированные солями тяжелых металлов (например, солями таллия).

К основным достоинствам кристаллофосфоров можно отнести: 1) высокую конверсионную эффективность, мало зависящую от энергии воспринимаемых излучений, 2) прозрачность для собственного излучения, 3) соответствие между спектром свечения и областью спектральной чувствительности фотоэлементов, 4) сравнительно небольшую длительность высвечивания. В радиометрической аппаратуре широко применяются такие кристаллофосфоры как активированные таллием монокристаллы йодистого натрия  $\text{NaI}(\text{Tl})$  и йодистого цезия  $\text{CsI}(\text{Tl})$ .

Полупроводниковый детектор по принципу действия сходен с ионизационной камерой с той лишь разницей, что ионизируемая среда в нем находится не в газовой, а в твердой фазе.

Заряженная частица или квант, поглощаясь в этой среде, образует электронно-дырочные пары, которые разделяются электрическим полем и вызывают импульс тока на выходе детектора. Наибольшее применение получили германиево-литиевые и кремниеволитиевые детекторы. Для получения высокого разрешения детекторы охлаждают до температуры жидкого азота ( $-196^{\circ}\text{C}$ ).

В эксплуатации удобны детекторы, изготовленные из чистого германия, и германиевые радиационные детекторы. Эти детекторы можно хранить при комнатной температуре, и лишь при работе их охлаждать. При эксплуатации аппаратуры в полевых условиях для охлаждения детекторов возможно использование электроохладильников, действие которых основано на применении эффекта Пельтье.

В последние годы разработаны полупроводниковые детекторы, не требующие глубокого охлаждения в процессе их эксплуатации. Примером подобных детекторов может служить детектор на основе теллурида кадмия. Основные требования, которым должен удовлетворять усилитель импульсов, сводятся к усилению и передаче без искажений импульсов, резко различающихся по амплитуде и статистически распределенных во времени.

Спектрометрическая аппаратура предъявляет жесткие требования к линейности амплитудной характеристики усилителя и стабильности его коэффициента усиления. Сигналы с выхода детектора могут быть соизмеримы с уровнем собственных шумов усилителя, что может существенно ухудшить разрешение спектрометра; низкий уровень шумов входных каскадов усилителя обеспечивают полевые транзисторы, обладающие высоким входным сопротивлением и малой входной емкостью. В полупроводниковых спектрометрах для уменьшения шумов входные каскады усилителя располагаются рядом с охлажденными детекторами.

## **Глава 2. Рентгенорадиометрический метод анализа**

### **2.1. Общая характеристика метода**

Метод элементного анализа, названный нами рентгенорадиометрическим, основан на возбуждении атомов определяемых элементов с помощью источников ионизирующего излучения и анализе спектрального состава характеристического рентгеновского излучения возбужденных атомов с помощью радиометрической аппаратуры.

В названии метода мы стремились подчеркнуть то обстоятельство, что идентификация элементов при анализе осуществляется по их рентгеновскому характеристическому излучению, а также отметить радиометрическую специфику метода - применение радиометрической аппаратуры для регистрации характеристического излучения вместо кристалл-дифракционных анализаторов, применяемых в классическом рентгенофлюоресцентном анализе.

Следует подчеркнуть, что за счет перехода к энергодисперсионному способу регистрации излучения в сочетании с выбором оптимальной геометрии измерений удалось повысить эффективность регистрации излучения на 3-4 порядка по сравнению со способом волновой дисперсии излучений, реализуемом в классическом рентгеноспектральном анализе с помощью кристалл-дифракционных анализаторов. Это позволило существенно снизить требования к мощности источников возбуждающего излучения и применить для этой цели как радионуклидные источники, так и маломощные рентгеновские трубки.

По сравнению с рентгеновской трубкой радионуклидный источник обладает рядом достоинств: 1) для возбуждения атомов определяемых элементов могут использоваться как фотоны электромагнитного излучения (гамма- или рентгеновского), так и тяжелые заряженные частицы (например,  $\alpha$ -частицы), 2) высокая стабильность источника (в самом деле, при периоде полураспада применяемого радионуклида в несколько месяцев, для времени измерения пробы в несколько минут источник возбуждающего излучения можно считать идеально стабильным), 3) монохроматичность возбуждающего излучения, что позволяет снизить фон при анализе и уменьшить влияние вещественного состава проб на результаты определений, 4) простая возможность проведения анализа по более жестким и более интенсивным линиям К-серии характеристического излучения, в том числе и тяжелых элементов, 5) энергоэкономичность и компактность источника.

В полной мере указанные достоинства радионуклидных источников могут быть реализованы в компактной энергоэкономичной аппаратуре, предназначенной для опробования руд в их естественном залегании (без отбора проб), для анализа проб в условиях полевых лабораторий, для каротажа скважин и т.п.

Вместе с тем радионуклидным источникам возбуждающего излучения присущ и ряд недостатков по сравнению с рентгеновскими трубками. Главный из них - "невыключаемость" источников, что осложняет их эксплуатацию, хранение и транспортировку.

Исследования по разработке рентгенорадиометрического метода и аппаратуры для элементного анализа горных пород, руд и продуктов их переработки были начаты во Всесоюзном институте минерального сырья под научным руководством А.Л.Якубовича в 1957 г. Разработка метода для анализа таких сложных и разнообразных объектов, какими являются горные породы и руды, потребовали больших усилий коллективов исследователей различного профиля, а также творческого вклада работников конструкторских и производственных организаций. Уже в 1958 г. удалось создать первый рентгенорадиометрический анализатор типа ВИМС-58 и отработать приемы анализа проб на некоторые элементы (Sn, Nb, Ta, сумму редких земель и др.); прибор был освоен промышленностью под маркой РАП-3.

В последующие годы силами коллектива ВИМСа в содружестве с другими научными и производственными организациями проводились комплексные исследования по совершенствованию физических основ метода и принципов построения анализирующей аппаратуры, внедрению методик и аппаратуры в практику.

Совершенствование анализирующей аппаратуры шло как по пути повышения эффективности и разрешающей способности детектирующих систем приборов, так и по линии совершенствования их усилительно-регистрирующих схем.

В первых образцах приборов применялись сцинтилляционные детекторы рентгеновских лучей, обладавшие низким энергетическим разрешением; более высокое разрешение обеспечил переход к пропорциональным газовым счетчикам, хотя они и обладали низкой эффективностью в жесткой области спектра.

Переход к высокоэффективным полупроводниковым детекторам, к тому же с хорошим энергетическим разрешением, создал реальную техническую базу для разработки многокомпонентного анализа. При этом потребовалось кардинальное совершенствование усилительно-регистрирующих схем приборов на пути от одноканальных к многоканальным системам. Важным шагом на этом пути явилась раз-

работка устройств для преобразования аналитических сигналов с выхода детектора из аналоговой в цифровую форму.

Наличие ячейки амплитудно-цифрового преобразователя (АЦП) позволило возложить функции амплитудной селекции аналитических сигналов на серийные компьютеры с использованием этих же компьютеров для обработки результатов измерений при многокомпонентном анализе. К настоящему времени отработаны методики многокомпонентного анализа на широкий круг элементов ( $20 < Z \leq 92$ ). Одновременно из одной навески пробы определяется 15-20 элементов в диапазоне их содержания от  $n \cdot 10^{-4}$  до  $n \cdot 10\%$  при длительности измерений 2-5 минут. Разработаны методические приемы устранения или учета влияния вещественного состава проб на результаты определений.

Говоря о многоэлементном анализе, следует подчеркнуть еще одно важное достоинство радиометрической спектрометрической аппаратуры для регистрации характеристического излучения - возможность одновременного выделения аналитических линий определяемых элементов в любых участках спектра, в то время как кристалл-дифракционный анализатор позволяет выделять линии только тех элементов, которые предусмотрены при заводской настройке прибора.

Необходимо отметить также, что при волновой дисперсии характеристического излучения может быть достигнуто более высокое энергетическое разрешение, что позволяет, в ряде случаев повысить избирательность и уменьшить влияние вещественного состава проб на результаты определений.

Перспективен вариант многоэлементного анализа с применением радиометрической спектрометрической аппаратуры в сочетании с маломощными рентгеновскими трубками в качестве источников возбуждающего излучения. Классический вариант рентгенофлуоресцентного анализа с использованием кристалл-дифракционных анализаторов предпочтительнее применять в условиях стационарных лабораторий для анализа проб сложного вещественного состава, содержащих в соизмеримых концентрациях элементы с близкими атомными номерами.

Рентгенорадиометрический метод получил широкое применение и признание аналитиков во многих отраслях науки и производства благодаря своей экспрессности и производительности, высокой точности, удовлетворяющей требованиям подсчета запасов месторождений, компактности и энергоэкономичности анализирующей аппаратуры, ее безопасности для обслуживающего персонала с точки зрения влияния ионизирующих излучений. Массовый промышленный выпуск анализирующей аппаратуры и разработка практических методик анализа на широкий круг элементов обеспечили рентгенорадиометрическому методу важное место в комплексе аналитических методов в таких областях как геологоразведка, горно-промышленное производство, металлургия, химия, сельское хозяйство и т.п. Он стал одним из первых аналитических методов в космических исследованиях, в частности, для анализа элементного состава грунта на Луне и пород на Венере.

Впервые советская межпланетная станция "Луна-17" доставила на Луну рентгено-радиометрический анализатор "РИФМА", с помощью которого удалось определить элементный состав многих участков лунной поверхности.

Компактным рентгенорадиометрическим анализатором был оснащен и доставленный американцами в 1997 г. на Красную планету Марсоход "Sojourner".

В качестве источника возбуждающего излучения в приборе использован радионуклид кюрий-244 (с периодом полураспада 18,1 года), испускающий  $\alpha$ -частицы с энергиями 5,08 Мэв (77%) и 5,763 Мэв (23%).

Важное преимущество альфа-возбуждения атомов определяемых элементов - существенное уменьшение фона рассеянного излучения, которое обычно возникает при использовании для возбуждения источников электромагнитного излучения. Это обусловлено тем, что при взаимодействии с веществом тяжелых заряженных частиц интенсивность тормозного излучения незначительна, поскольку она обратно пропорциональна массе заряженной частицы. Энергия поглощенных веществом  $\alpha$ -частиц затрачивается в основном на ионизацию атомов. Под воздействием  $\alpha$ -частиц обычно выбиваются электроны внешних атомных уровней с испусканием мягкого характеристического излучения.

В тех случаях, когда энергия фотонов характеристического излучения определяемых элементов не превышает 4-5 кэВ, можно не учитывать абсорбционных свойств исследуемой среды, так как при малой глубине проникновения  $\alpha$ -частиц в вещество условия соответствуют измерениям в тонких слоях.

В полной мере преимущества  $\alpha$ -возбуждения могут быть реализованы при определении легких порообразующих элементов. Предел обнаружений элементов с атомными номерами  $12 < Z < 20$  составляет 0,1-0,5% при активности источника в 10-20 милликюри и длительности измерений в пределах нескольких минут.

В последние годы в связи с возрастающим объемом экологических исследований приобрела актуальность проблема повышения чувствительности аналитических методов. Улучшить предел определения рентгенометрического метода можно путем предварительного химического концентрирования проб. Однако, не говоря о трудоемкости и длительности этого процесса, для проведения элементного анализа на уровне  $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-7}\%$  требуются химические реактивы высокой чистоты.

При анализе микронавесок проб (обычно растворов) удастся улучшить порог чувствительности за счет выбора рациональной геометрии измерений. Каплю пробы наносят на тонкую подложку, облучают узким пучком рентгеновского излучения, направленным вдоль нее, и измеряют характеристическое излучение детектором под углом  $90^\circ$  к подложке.

Стократное концентрирование пробы после ее высушивания в сочетании с уменьшением вклада рассеянного излучения тонкой подложки позволяет снизить предел обнаружения до  $n \cdot 10^{-5}$ - $10 \cdot 10^{-6}\%$  в исходной навеске.

Дальнейшего снижения фона, обусловленного рассеянным излучением первичного источника на самой подложке, можно достигнуть измерением микронавесок проб в геометрии полного внешнего отражения рентгеновских лучей.

Для подавления составляющей фона, обусловленной рассеянным на пробе первичным излучением источника, может быть применен и своеобразный способ временной селекции излучений. Как известно, длительность акта рассеяния первичного кванта на электронной оболочке атома составляет  $10^{-20}$  с, в то время как длительность перестройки электронной оболочки атома, в результате которой возникает характеристическое рентгеновское излучение, составляет  $10^{-8}$ - $10^{-12}$  с (для разных элементов и разных серий излучения). Таким образом, если облучать пробу импульсным источником первичного возбуждающего излучения и измерять характеристическое излучение возбужденных атомов в интервале между импульсами с определенной задержкой, то можно существенно уменьшить составляющую фона в общем спектре регистрируемого излучения.

Крупные успехи, достигнутые в последние годы в области наносекундной электроники и оптоэлектроники, создают технические предпосылки для реализации этого способа подавления фона рассеянного излучения.



## 2.2. Физические основы

### 2.2.1. Взаимодействие рентгеновского и низкоэнергетического $\gamma$ -излучения с веществом

Рентгеновское и  $\gamma$ -излучение различаются лишь природой происхождения. Первое возникает в результате переходов электронов между различными уровнями энергий в электронной оболочке или при торможении частиц, второе - при ядерных превращениях или аннигиляции частиц. Процессы взаимодействия электромагнитного излучения с веществом зависят лишь от энергии фотонов и состава вещества, поэтому в дальнейшем во всех тех случаях, когда происхождение излучения не играет существенной роли, будем подразумевать под  $\gamma$ -излучением любой тип электромагнитного излучения с энергией до нескольких сотен килоэлектронвольт (кэВ).

При прохождении направленного пучка моноэнергетического  $\gamma$ -излучения через вещество поток фотонов  $J$  вдоль первоначального направления уменьшается по экспоненциальному закону:

$$J = J_0 \exp(-\mu_1 d), \quad (2.1)$$

где:  $J_0$  - первоначальный поток излучения,

$\mu_1$  - линейный коэффициент ослабления,

$d$  - толщина слоя вещества, см.

Экспоненциальный характер ослабления излучения в веществе объясняется тем, что при поглощении или рассеянии каждый фотон удаляется из падающего пучка в результате единичного акта взаимодействия, и вероятность поглощения отдельного фотона не зависит от того, какой путь был им пройден до этого.

Наряду с линейным коэффициентом ослабления  $\mu_1$  для характеристики абсорбционных свойств вещества часто пользуются массовым  $\mu$ , атомным  $\mu_a$  и электронным  $\mu_e$  коэффициентами ослабления. Эти коэффициенты взаимосвязаны друг с другом:

$$\mu_1 = \mu \rho = \mu_a N/A = \mu_e \rho A_0 Z/A, \quad (2.2)$$

где:  $\rho$  - плотность,

$A_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$  - число Авогадро.

В соответствии с этим выражение можно написать так:

$$J = J_0 \exp(-\mu m) = J_0 \exp(-\mu_a n_a) = J_0 \exp(-\mu_e n_e), \quad (2.3)$$

где  $m$  - поверхностная плотность поглотителя,  $\text{г} \cdot \text{см}^2$ ,

$n_a$  и  $n_e$  - соответственно число атомов и число электронов на пути пучка сечением  $1 \text{ см}^2$ .

Абсолютные значения коэффициентов ослабления зависят от энергии излучения и атомного номера поглощающего элемента. Для многих элементов и для различных энергий фотонов коэффициенты ослабления определены экспериментально или рассчитаны теоретически. Определение массового коэффициента ослабления сложного вещества производится по формуле

$$\mu = \sum_i \mu_i C_i, \quad (2.4)$$

где  $C_i$  - концентрация элемента с массовым коэффициентом ослабления  $\mu_i$ .

Если излучение представлено несколькими линиями, то поток излучения, прошедшего через слой вещества, рассчитывается по формуле:

$$J = \sum_i J_{oi} \exp(-\mu_i m), \quad (2.5)$$

где  $J_{oi}$  - первоначальный поток фотонов  $i$ -й линии спектра,  
 $\mu_i$  - коэффициент ослабления  $i$ -й линии в данном веществе.

Основные процессы взаимодействия  $\gamma$ -излучения с веществом в области энергий фотонов до нескольких сотен килоэлектронвольт - фотоэлектрическое поглощение и рассеяние.

**Фотоэлектрическое поглощение.** Процесс фотоэлектрического поглощения  $\gamma$ -излучения сводится к такому взаимодействию фотона с одним из электронов атома, при котором фотон целиком поглощается атомом, а его энергия тратится на преодоление энергии связи электрона  $E_q$  и передачу ему кинетической энергии  $E_e$ .

Фотоэффект не может происходить на свободных электронах или на электронах с энергией связи большей, чем энергия падающего фотона. Если энергия  $\gamma$ -кванта больше энергии связи  $E_k$ , наиболее близкого к ядру электрона, то фотоэффект может происходить на любой электронной оболочке атома. В этом случае коэффициент фотоэлектрического поглощения можно представить в виде суммы частичных коэффициентов поглощения на отдельных электронных уровнях:

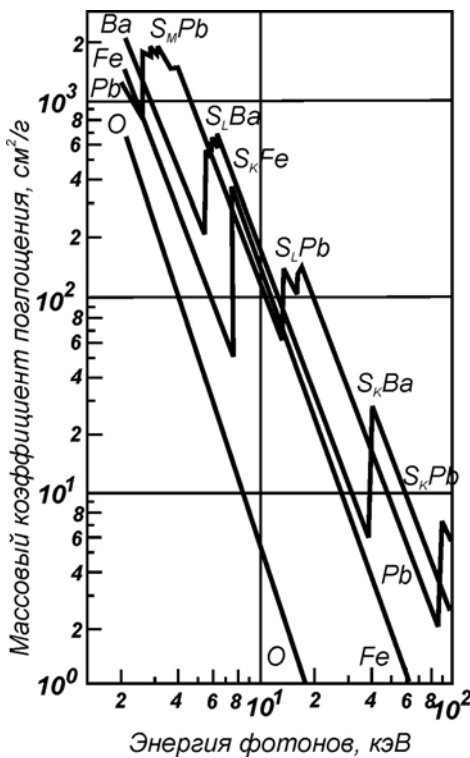
$$\tau = \tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \tau_{M_I} + \dots \quad (2.6)$$

Максимальную вероятность поглощения фотона имеют наиболее сильно связанные электроны. Фотоэлектрический коэффициент поглощения на К-оболочке в несколько раз больше коэффициента поглощения на всех остальных оболочках.

Наблюдается резкая зависимость вероятности фотоэффекта от энергии излучения. Эта зависимость приблизительно описывается формулой

$$\tau = k_1 E^{-n} \quad (2.7)$$

Зависимости массовых коэффициентов поглощения некоторых элементов от



энергии фотонов приведены на рис. 2.1. С уменьшением энергии фотонов фотоэлектрический коэффициент поглощения возрастает. Однако при энергии фотонов, равной энергии связи электрона К-уровня ( $E_K$ ) поглощающего элемента, имеет место скачкообразное изменение коэффициента поглощения (К-скачок поглощения). Это обусловлено тем, что при энергии фотонов  $E < E_K$  (К - край поглощения) фотоэффект возможен только на более удаленных электронных уровнях. Аналогичные скачки поглощения появляются при значениях энергий фотонов, равных энергиям связи электронов L-, M-уровней. В отличие от К-уровня эти уровни имеют ряд подуровней, поэтому наблюдается несколько скачкообразных изменений значения фотоэлектрического поглощения при близких энергиях.

Рис. 2.1. Зависимость массовых коэффициентов фотоэлектрического поглощения различных элементов от энергии фотонов.

Если обозначить большее значение коэффициента фотоэлектрического поглощения при энергии фотонов, соответствующей q-краю поглощения  $\tau'_q$ , а меньшее  $\tau''_q$ , то отношение

$$\tau'_q/\tau''_q=S_q \quad (2.8)$$

определяет величину скачка поглощения  $S_q$  для q-уровня.

Наибольшее значение скачок поглощения имеет для K-уровня. Скачки поглощения L-уровня в 1,5-3 раза меньше скачков поглощения K-уровня. Для элементов с небольшими порядковыми номерами значение K-скачка поглощения равно 10-13. С увеличением порядкового номера K-скачок поглощения уменьшается и для тяжелых элементов приблизительно равен 3-5. Экспериментальные значения скачков поглощения для K- и L-уровней некоторых элементов приведены в табл. 2.1. Из выражений (2.7) и (2.8) можно найти соотношение между частичным коэффициентом поглощения  $\tau_K$  и полным коэффициентом поглощения  $\tau$ :

$$\tau_K=\tau(S_K-1)/S_K \quad (2.9)$$

Зависимость массового коэффициента фотоэлектрического поглощения от атомного номера поглощающего вещества приближенно описывается формулой

$$\tau = r_2 Z^b/A, \quad (2.10)$$

где  $r_2$  и  $b$  - постоянные для данной области энергий фотонов величины.

Таблица 2.1

### Скачки поглощения для K- и L-уровней

| Порядковый номер элемента | Символ элемента | $S_K$ | $S_{L_I}$ | $S_{L_{II}}$ | $S_{L_{III}}$ | Порядковый номер элемента | Символ элемента | $S_K$ | $S_{L_I}$ | $S_{L_{II}}$ | $S_{L_{III}}$ |
|---------------------------|-----------------|-------|-----------|--------------|---------------|---------------------------|-----------------|-------|-----------|--------------|---------------|
| 92                        | U               | 2,9   | 1,11      | 1,31         | 2,22          | 30                        | Zn              | 7,9   | -         | -            | -             |
| 82                        | Pb              | 5,4   | 1,12      | 1,40         | 3,70          | 29                        | Cu              | 8,3   | -         | -            | -             |
| 74                        | W               | 5,6   | 1,15      | 1,36         | 2,48          | 26                        | Fe              | 8,8   | -         | -            | -             |
| 56                        | Ba              | 5,2   | 1,12      | 1,33         | 3,06          | 18                        | Ar              | 10,0  | -         | -            | -             |
| 47                        | Ag              | 7,0   | 1,23      | 1,47         | 3,55          | 13                        | Al              | 12,6  | -         | -            | -             |
| 42                        | Mo              | 7,5   | -         | -            | -             |                           |                 |       |           |              |               |

При энергии рентгеновского излучения  $E < 120$  кэВ значение  $b$  близко к четырем. Зависимость (2.10) непрерывна в том случае, если излучение поглощается электронами одинаковых уровней. Если же, начиная с какого-то элемента  $Z$ , энергия фотонов окажется недостаточной для вырывания электрона с более глубокого уровня, то для этого элемента будет наблюдаться резкое уменьшение коэффициента поглощения. На рис. 2.1 приведена зависимость  $\tau(Z)$  для излучения с энергией фотонов 50 кэВ. Для элементов с небольшими порядковыми номерами  $Z$  коэффициент поглощения  $\tau$  характеризуется небольшими значениями. С увеличением  $Z$  коэффициент поглощения возрастает согласно формуле (2.10). Для элемента с  $Z=64$  энергия фотонов (50 кэВ) оказывается недостаточной для возбуждения K-уровня ( $E_K=50,2$  кэВ), поэтому коэффициент поглощения для этого элемента уменьшается. При дальнейшем увеличении  $Z$  коэффициент поглощения возрастает по той же зависимости (2.10), только с меньшим значением коэффициента  $r_2$ .

В общем случае значение массового коэффициента фотоэлектрического поглощения описывается выражением

$$\tau = r_1 Z^p E^{-n} \quad (2.11)$$

Здесь значения  $\rho$  и  $n$  зависят от области рассматриваемых энергий, а  $\gamma_1$  меняется при значении энергии фотонов, равной энергии  $q$ -края поглощения элемента.

Для энергии характеристического рентгеновского излучения  $E < 120$  кэВ значение массового коэффициента поглощения при  $E > E_k$  приближенно определяется как

$$\tau = 18,1Z^{2,65}E^{-2,78}, \quad (2.12)$$

где  $E$  дано в килоэлектронвольтах.

В табл. 2.2 приведены массовые коэффициенты фотоэлектрического поглощения некоторых элементов для различных энергий излучения. Фотоэлектрическое поглощение - основной процесс взаимодействия  $\gamma$ -излучения с веществом при небольших энергиях фотонов. Для одной и той же энергии фотонов относительный вклад фотоэффекта в общий процесс ослабления излучения веществом тем больше, чем выше порядковый номер поглощающего элемента.

Таблица 2.2

Массовые коэффициенты фотоэлектрического поглощения, см<sup>2</sup>/г

| Z  | Элемент | Энергия фотонов, кэВ |      |       |       |        |        |        |
|----|---------|----------------------|------|-------|-------|--------|--------|--------|
|    |         | 1                    | 2    | 5     | 10    | 20     | 50     | 100    |
| 1  | H       | 6,83                 | 0,67 | 0,028 | 0,003 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| 4  | Be      | 595                  | 73,1 | 3,74  | 0,385 | 0,039  | 0,002  | <0,001 |
| 6  | C       | 2179                 | 299  | 18,7  | 2,08  | 0,208  | 0,009  | 0,0013 |
| 8  | O       | 4548                 | 688  | 47,0  | 5,33  | 0,589  | 0,029  | 0,003  |
| 13 | Al      | 1115                 | 2278 | 188   | 25,6  | 2,95   | 0,169  | 0,017  |
| 20 | Ca      | 4806                 | 785  | 600   | 91,6  | 12,4   | 0,77   | 0,087  |
| 26 | Fe      | 8356                 | 1576 | 135   | 169   | 25,0   | 1,67   | 0,197  |
| 32 | Ge      | 1875                 | 2685 | 243   | 34,7  | 41,3   | 3,03   | 0,382  |
| 40 | Zr      | 4163                 | 806  | 469   | 70,4  | 72,3   | 5,78   | 0,760  |
| 48 | Cd      | 7232                 | 1433 | 757   | 120   | 17,7   | 9,34   | 1,31   |
| 56 | Ba      | 8332                 | 2253 | 234   | 181   | 27,6   | 13,2   | 1,97   |
| 64 | Gd      | 2261                 | 3321 | 356   | 262   | 41,2   | 3,28   | 2,84   |
| 74 | W       | 3629                 | 3849 | 537   | 93,5  | 63,0   | 5,26   | 4,12   |
| 82 | Pb      | 5107                 | 1259 | 713   | 123   | 82,9   | 7,13   | 5,24   |
| 92 | U       | 6567                 | 1808 | 869   | 170   | 68,3   | 10,2   | 1,58   |

**Рассеяние излучения.** Кроме фотоэффекта, приводящего к поглощению  $\gamma$ -квантов, ослабление излучения может происходить за счет рассеяния фотонов, т.е. отклонения их от первоначального направления. Различают рассеяние двух видов: некогерентное, при котором фотон изменяет свою энергию, и когерентное, когда энергия фотона не изменяется. Некогерентное рассеяние, или так называемое комптоновское рассеяние, имеет место, когда энергия фотона велика по сравнению с энергией связи электрона. Взаимодействие фотона с электроном можно рассчитывать в этом случае как столкновение двух независимых частиц.

Исходя из законов сохранения энергии и импульса взаимодействующих частиц, можно установить связь между углом рассеяния  $\theta$  и энергиями первичного  $E$  (кэВ) и рассеянного  $E_p$  (кэВ) фотонов:

$$E_p = E / [1 + 0,002E(1 - \cos\theta)] \quad (2.13)$$

Минимального значения энергия рассеянного излучения достигает при угле рассеяния  $\theta = 180^\circ$

$$(E_p)_{\min} = E / (1 + 0,004E) \quad (2.14)$$

При малых углах рассеяния энергия рассеянного излучения близка к энергии первичного излучения.

В табл. 2.3 приведены значения энергии рассеянного излучения при углах  $\theta$ , равных 90 и 180°, для различных энергий первичного излучения.

Таблица 2.3

Зависимость энергии рассеянного излучения от энергии первичного излучения

| Энергия первичного излучения, кэВ | Энергия рассеянного излучения, кэВ |                    | Энергия первичного излучения, кэВ | Энергия рассеянного излучения, кэВ |                    |
|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------|
|                                   | $\theta=90^\circ$                  | $\theta=180^\circ$ |                                   | $\theta=90^\circ$                  | $\theta=180^\circ$ |
| 5                                 | 4,95                               | 4,9                | 50                                | 45,5                               | 41,7               |
| 10                                | 9,8                                | 9,6                | 70                                | 61,5                               | 54,7               |
| 20                                | 19,2                               | 18,5               | 100                               | 83,5                               | 71,5               |
| 30                                | 28,3                               | 26,2               | 200                               | 143,0                              | 111,0              |
| 40                                | 37,0                               | 34,5               |                                   |                                    |                    |

При рассеянии низкоэнергетического  $\gamma$ -излучения энергия рассеянных фотонов изменяется незначительно даже при больших углах  $\theta$ . С увеличением энергии различие по энергии между первичными и рассеянными  $\gamma$ -квантами возрастает. При некогерентном рассеянии фотон взаимодействует с отдельными электронами, поэтому в первом приближении электронный коэффициент рассеяния не зависит от типа атома, а определяется лишь энергией первичного фотона. В связи с тем, что число электронов в единице массы вещества незначительно отличается для различных элементов, массовый коэффициент некогерентного рассеяния  $\sigma^H$  слабо зависит от состава вещества. Это видно из приведенной на рис. 2.2 зависимости массового коэффициента некогерентного рассеяния от атомного номера элемента для излучения с энергией фотонов 50 кэВ.

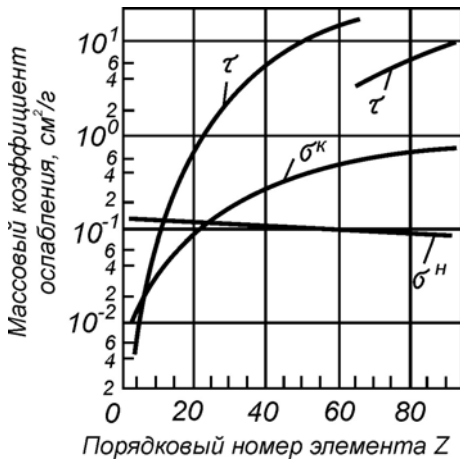


Рис. 2.2. Зависимость массовых коэффициентов фотоэлектрического поглощения  $\tau$ , некогерентного  $\sigma^H$  и когерентного  $\sigma^K$  рассеяния от порядкового номера элемента для излучения с энергией фотонов 50 кэВ.

В области энергий фотонов до 50 кэВ (см. рис. 2.2) коэффициент некогерентного рассеяния увеличивается с ростом энергии фотонов. При дальнейшем увеличении энергий фотонов (до 100 кэВ) коэффициент рассеяния изменяется очень незначительно. Массовые коэффициенты некогерентного рассеяния некоторых элементов для различных энергий фотонов приведены в табл. 2.4.

Массовые коэффициенты некогерентного рассеяния, см<sup>2</sup>/г

| Z  | Элемент | Энергия фотонов, кэВ |        |        |        |        |       |       |
|----|---------|----------------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
|    |         | 1                    | 2      | 5      | 10     | 20     | 50    | 100   |
| 1  | H       | 0,0510               | 0,1480 | 0,3080 | 0,357  | 0,362  | 0,334 | 0,294 |
| 4  | Be      | 0,0286               | 0,0623 | 0,0995 | 0,128  | 0,149  | 0,147 | 0,131 |
| 6  | C       | 0,0150               | 0,0450 | 0,1050 | 0,136  | 0,160  | 0,163 | 0,146 |
| 8  | O       | 0,0087               | 0,0287 | 0,0873 | 0,129  | 0,154  | 0,161 | 0,146 |
| 13 | Al      | 0,0143               | 0,0335 | 0,0680 | 0,106  | 0,137  | 0,150 | 0,139 |
| 20 | Ca      | 0,0151               | 0,0310 | 0,0680 | 0,102  | 0,132  | 0,149 | 0,141 |
| 26 | Fe      | 0,0088               | 0,0212 | 0,0513 | 0,0857 | 0,116  | 0,136 | 0,129 |
| 32 | Ge      | 0,0105               | 0,0167 | 0,0418 | 0,0715 | 0,103  | 0,125 | 0,121 |
| 40 | Zr      | 0,0082               | 0,0182 | 0,0421 | 0,0687 | 0,097  | 0,121 | 0,119 |
| 48 | Cd      | 0,0054               | 0,0139 | 0,0357 | 0,0628 | 0,0906 | 0,114 | 0,114 |
| 56 | Ba      | 0,0071               | 0,0150 | 0,0359 | 0,0584 | 0,0843 | 0,106 | 0,107 |
| 64 | Gd      | 0,0058               | 0,1029 | 0,0319 | 0,0537 | 0,0797 | 0,104 | 0,106 |
| 74 | W       | 0,0044               | 0,0106 | 0,0272 | 0,0482 | 0,0730 | 0,099 | 0,103 |
| 82 | Pb      | 0,0036               | 0,0096 | 0,0252 | 0,0457 | 0,0695 | 0,095 | 0,100 |
| 92 | U       | 0,0047               | 0,0104 | 0,0256 | 0,0440 | 0,0660 | 0,091 | 0,094 |

Когерентное рассеяние, которое часто называется рэлеевским, имеет место при энергиях фотонов, сравниваемых с энергией связи электрона. В этом случае электрон нельзя рассматривать как свободный, и при столкновении с ним фотона перераспределение энергии и количества движения происходит не между фотоном и электроном, а между фотоном и атомом. Поскольку масса атома велика, энергия фотона при таком рассеянии практически не изменяется.

Массовый коэффициент когерентного рассеяния  $\sigma^k$  существенно зависит от энергии излучения и атомного номера рассеивающего элемента. В табл. 2.5 приведены массовые коэффициенты когерентного рассеяния для некоторых элементов

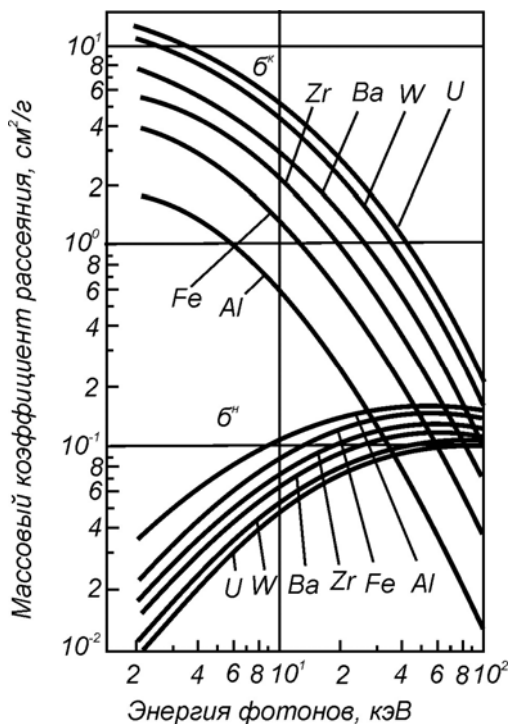
Таблица 2.5

Массовые коэффициенты когерентного рассеяния, см<sup>2</sup>/г

| Z  | Элемент | Энергия фотонов, кэВ |       |       |        |        |        |         |
|----|---------|----------------------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|
|    |         | 1                    | 2     | 5     | 10     | 20     | 50     | 100     |
| 1  | H       | 0,346                | 0,247 | 0,080 | 0,0246 | 0,0067 | 0,0011 | <0,0010 |
| 4  | Be      | 0,590                | 0,413 | 0,194 | 0,099  | 0,0355 | 0,0070 | 0,0018  |
| 6  | C       | 1,08                 | 0,833 | 0,360 | 0,162  | 0,064  | 0,0137 | 0,0037  |
| 8  | O       | 1,5                  | 1,26  | 0,616 | 0,257  | 0,099  | 0,0217 | 0,0060  |
| 13 | Al      | 2,25                 | 1,83  | 1,12  | 0,551  | 0,204  | 0,0468 | 0,0132  |
| 20 | Ca      | 3,57                 | 2,98  | 1,73  | 0,894  | 0,382  | 0,090  | 0,0262  |
| 26 | Fe      | 4,52                 | 3,93  | 2,42  | 1,21   | 0,517  | 0,124  | 0,0363  |
| 32 | Ge      | 5,08                 | 4,70  | 3,12  | 1,63   | 0,678  | 0,167  | 0,0485  |
| 40 | Zr      | 6,54                 | 5,70  | 3,75  | 2,15   | 0,924  | 0,235  | 0,0686  |
| 48 | Cd      | 7,81                 | 7,02  | 4,60  | 2,57   | 1,18   | 0,303  | 0,0895  |
| 56 | Ba      | 8,5                  | 7,51  | 5,05  | 2,90   | 1,37   | 0,361  | 0,108   |
| 64 | Gd      | 9,5                  | 8,85  | 6,13  | 3,53   | 1,64   | 0,441  | 0,134   |
| 74 | W       | 11,4                 | 10,8  | 7,47  | 4,46   | 2,17   | 0,554  | 0,168   |
| 82 | Pb      | 12,6                 | 11,4  | 8,23  | 4,97   | 2,34   | 0,642  | 0,195   |
| 92 | U       | 12,9                 | 11,6  | 8,40  | 5,23   | 2,55   | 0,710  | 0,216   |

при различных энергиях фотонов. С увеличением энергии излучения и уменьшением атомного номера элемента когерентное рассеяние уменьшается.

Из приведенных на рис. 2.3 зависимостей массовых коэффициентов когерентного и некогерентного рассеяния от энергии фотонов для различных элементов видно, что когерентное рассеяние играет существенную роль в общем процессе рассеяния в области небольших энергий фотонов (до 30-50 кэВ).



**Рис. 2.3. Зависимость массовых коэффициентов некогерентного  $\sigma^H$  и когерентного  $\sigma^K$  рассеяния различных элементов от энергии фотонов**

Угловое распределение интенсивности рассеянного излучения определяется дифференциальными коэффициентами рассеяния. Для рассматриваемой области энергий фотонов угловое распределение потока фотонов некогерентного излучения имеет минимум при углах рассеяния, близких к  $90^\circ$ , а для когерентного рассеяния излучения - при углах рассеяния  $90-120^\circ$ . При когерентном рассеянии большая часть фотонов рассеивается на малые углы (до  $15^\circ$ ).

Полный коэффициент ослабления  $\gamma$ -излучения веществом определяется суммой коэффициентов фотоэлектрического поглощения, некогерентного и когерентного рассеяния:

$$\mu = \tau + \sigma^H + \sigma^K.$$

Относительный вклад того или иного процесса взаимодействия излучения с веществом в суммарном ослаблении излучения зависит от энергии фотонов и состава поглощающей среды. В области энергий фотонов 5-100 кэВ основной процесс взаимодействия излучений с тяжелыми элементами - фотоэлектрическое поглощение. Для легких элементов, особенно в области больших энергий фотонов, взаимодействие излучений сводится в основном к некогерентному рассеянию.

### 2.2.2. Характеристическое излучение элементов

В результате взаимодействия излучения с веществом происходит ионизация атомов. Поскольку электроны, окружающие атомное ядро, располагаются на определенных энергетических  $q$ -уровнях (K, L, M и т.д.), при удалении одного из электронов атом оказывается в возбужденном состоянии. Это состояние атома неустойчиво, и через короткое время ( $10^{-7}$ - $10^{-16}$  с) образовавшаяся вакансия заполняется электроном с более удаленного уровня. В процессе такого перехода избыток энергии атома теряется за счет испускания либо фотона характеристического излучения, либо вторичного фотоэлектрона.

Энергия уровня определяется главным квантовым числом и порядковым номером элемента; чем меньше главное квантовое число  $n$ , тем выше энергия уровня. С увеличением порядкового номера элемента энергия данного уровня возрастает. По закону Мозли, корень квадратный из энергии уровня линейно возрастает с увеличением порядкового номера элемента.

Для возбуждения атома на  $q$ -уровень необходимо, чтобы переданная электрону энергия была больше энергии связи электрона на данном уровне. Минимальная энергия излучения, при которой происходит возбуждение атома на  $q$ -уровень, определяет соответствующую энергию  $q$ -края поглощения. Энергия края поглощения незначительно отличается от энергии соответствующего уровня.

Характеристическое излучение, испускаемое атомами, имеет линейчатый спектр, который состоит из нескольких групп или серий линий (K, L, M и т.д.), сильно различающихся по длине волн. Наиболее коротковолновой является K-серия. Далее в порядке возрастания длины волн следуют серии L, M и т.д.

Излучение K-серии возникает при переходе электрона с более удаленного уровня на K-уровень. При этом энергия испускаемого фотона равна разности энергии уровня, из которого вышел электрон, и K-уровня. В том случае, когда появляется вакансия на L-уровне, возникают линии спектра L-серии. При этом неважно, удален ли электрон с L-уровня вследствие внешних причин или в результате его перехода на K-уровень. Если атомы данного вещества испускают фотоны линии K-серии, то в спектре всегда будут присутствовать фотоны линии L-серии. Аналогично образуется характеристическое излучение других серий.

Спектры характеристического излучения данной серии для различных элементов одинаковы по структуре, т.е. по числу и взаимному расположению линий, и отличаются друг от друга только длиной волны (энергией фотонов).

Вполне определенная энергия фотонов характеристического спектра для каждого элемента, а также сравнительно простая систематика спектров различных элементов лежат в основе качественного и количественного элементного анализа вещества по рентгеновским спектрам. Следует отметить, что благодаря сильной связи электронов на внутренних оболочках их энергетические уровни, а, следовательно, и энергии фотонов характеристического излучения K- и L-серий элементов малочувствительны к химическим связям атома.

**Выход флуоресценции.** При заполнении уровня электроном с более высокого уровня не всегда возникает фотон рентгеновского излучения. В некоторых случаях избыток энергии атома может уноситься не фотоном, а электроном (эффект Оже). Такой переход между двумя состояниями атома называется безрадиационным, и его можно рассматривать как внутриатомное поглощение характеристического излучения. Так, если с K-уровня удален электрон, то возникающий фотон характеристического излучения обладает энергией, достаточной для ионизации L-



уровня. В результате такого внутреннего фотоэффекта фотон К-серии поглощается, и атом испускает L-электрон (оже-электрон). L-уровень оказывается в состоянии двойной ионизации, и атом переходит в нормальное состояние с испусканием еще одного электрона с более удаленного уровня.

Эффект Оже конкурирует с процессом образования фотонов характеристического излучения и приводит к снижению выхода флуоресцентного излучения. Отношение числа атомов, испустивших фотон характеристического излучения,  $n_{qx}$  к общему числу атомов, возбужденных на q-уровень,  $n_q$  определяет коэффициент выхода флуоресценции для q-уровня  $\omega_q$

$$\omega_q = n_{qx} / n_q$$

Коэффициент выхода флуоресценции зависит от порядкового номера элемента и возбуждаемого уровня. С увеличением порядкового номера элемента вероятность радиационных переходов возрастает. Приближенное значение выхода флуоресцентного излучения можно найти по эмпирической формуле

$$\omega_q = Z^4 / (Z^4 + \alpha_q),$$

$$\text{где } \alpha_k = 1,06 \cdot 10^6, \alpha_L = 1 \cdot 10^8.$$

В табл. 2.6 приведены данные по выходу флуоресценции для К- и L-уровней различных элементов. Для L-уровня коэффициент выхода флуоресценции в несколько раз меньше, чем для К-уровня.

Таблица 2.6

**Выход флуоресценции для К- и L-уровней**

| Элемент          | $\omega_K$ | Элемент          | $\omega_K$ | $\omega_L$ * | Элемент          | $\omega_K$ | $\omega_L$ | Элемент          | $\omega_K$ | $\omega_L$ * |
|------------------|------------|------------------|------------|--------------|------------------|------------|------------|------------------|------------|--------------|
| <sup>9</sup> F   | 0,0090     | <sup>28</sup> Ni | 0,414      | -            | <sup>47</sup> Ag | 0,830      | 0,056      | <sup>66</sup> Dy | 0,940      | -            |
| <sup>10</sup> Ne | 0,0134     | <sup>29</sup> Cu | 0,445      | 0,0056       | <sup>48</sup> Cd | 0,840      | -          | <sup>67</sup> Ho | 0,943      | -            |
| <sup>11</sup> Na | 0,0192     | <sup>30</sup> Zn | 0,479      | -            | <sup>49</sup> In | 0,850      | -          | <sup>68</sup> Er | 0,945      | -            |
| <sup>12</sup> Mg | 0,0265     | <sup>31</sup> Gd | 0,510      | 0,0064       | <sup>50</sup> Sn | 0,859      | -          | <sup>69</sup> Tm | 0,948      | -            |
| <sup>13</sup> Al | 0,0357     | <sup>32</sup> Ge | 0,540      | -            | <sup>51</sup> Sb | 0,867      | 0,12       | <sup>70</sup> Yb | 0,950      | -            |
| <sup>14</sup> Si | 0,0470     | <sup>33</sup> As | 0,567      | -            | <sup>52</sup> Te | 0,875      | 0,12       | <sup>71</sup> Lu | 0,952      | 0,29         |
| <sup>15</sup> P  | 0,0604     | <sup>34</sup> Se | 0,596      | -            | <sup>53</sup> J  | 0,882      | -          | <sup>72</sup> Hf | 0,954      | 0,26         |
| <sup>16</sup> S  | 0,0761     | <sup>35</sup> Br | 0,622      | -            | <sup>54</sup> Xe | 0,889      | 0,11       | <sup>73</sup> Ta | 0,956      | 0,23         |
| <sup>17</sup> Cl | 0,0942     | <sup>36</sup> Kr | 0,646      | 0,001        | <sup>55</sup> Cs | 0,895      | 0,089      | <sup>74</sup> W  | 0,957      | 0,30         |
| <sup>18</sup> Ar | 0,115      | <sup>37</sup> Rb | 0,669      | -            | <sup>56</sup> Ba | 0,901      | 0,093      | <sup>75</sup> Re | 0,959      | -            |
| <sup>19</sup> K  | 0,132      | <sup>38</sup> Sr | 0,691      | -            | <sup>57</sup> La | 0,906      | 0,10       | <sup>76</sup> Os | 0,961      | 0,35         |
| <sup>20</sup> Ca | 0,163      | <sup>39</sup> Y  | 0,711      | 0,032        | <sup>58</sup> Ce | 0,911      | 0,16       | <sup>77</sup> Ir | 0,962      | 0,30         |
| <sup>21</sup> Sc | 0,190      | <sup>40</sup> Zr | 0,730      | 0,057        | <sup>59</sup> Pr | 0,915      | 0,17       | <sup>78</sup> Pt | 0,963      | 0,33         |
| <sup>22</sup> Ti | 0,219      | <sup>41</sup> Nb | 0,748      | -            | <sup>60</sup> Nd | 0,920      | 0,17       | <sup>79</sup> Au | 0,964      | 0,39         |
| <sup>23</sup> V  | 0,250      | <sup>42</sup> Mo | 0,764      | 0,067        | <sup>61</sup> Pm | 0,924      | -          | <sup>80</sup> Hg | 0,966      | 0,39         |
| <sup>24</sup> Cr | 0,282      | <sup>43</sup> Tc | 0,779      | -            | <sup>62</sup> Sm | 0,928      | 0,19       | <sup>81</sup> Tl | 0,967      | 0,46         |
| <sup>25</sup> Mn | 0,314      | <sup>44</sup> Ru | 0,793      | -            | <sup>63</sup> Eu | 0,931      | 0,17       | <sup>82</sup> Pb | 0,968      | 0,38         |
| <sup>26</sup> Fe | 0,347      | <sup>45</sup> Rh | 0,807      | -            | <sup>64</sup> Gd | 0,934      | 0,20       | <sup>83</sup> Bi | 0,976      | 0,41         |
| <sup>27</sup> Co | 0,381      | <sup>46</sup> Pd | 0,819      | -            | <sup>65</sup> Tb | 0,937      | 0,20       | <sup>92</sup> U  | 0,976      | 0,52         |

\*  $\omega_L$  - усредненные экспериментальные значения.

### 2.3. Флуоресцентный анализ

В последние годы основное направление совершенствования рентгенофлуориметрического метода - развитие варианта многокомпонентного анализа.

Ниже на примере анализа элементов с различными атомными номерами даны рекомендации по выбору источников и детекторов излучений, оптимальной геометрии

рии измерений и способов учета вещественного состава проб, а также рекомендованы приемы компьютерной обработки результатов измерений и оценки погрешностей анализа; изложены способы повышения чувствительности определений.

### 2.3.1. Зависимость интенсивности аналитической линии от состава пробы

В качестве основного аналитического параметра в рентгенорадиометрическом методе используется интенсивность аналитической линии определяемого элемента. Если исследуемую пробу в виде плоскопараллельного слоя площадью  $S$  (см<sup>2</sup>) с поверхностной плотностью  $m$  (г/см<sup>2</sup>) облучать потоком  $Y_n$  рентгеновского или  $\gamma$ -излучения с энергией фотонов  $E_n$ , то интенсивность аналитической линии  $Y_{инп}$  элемента  $i$  на расстоянии  $R$  от пробы определяется следующим выражением:

$$I_{инп} = \frac{I_H Ci}{4\pi R^2} S \omega_{qi} \frac{S_{qi} - 1}{S_{qi}} \tau_{ni} P_{qi} \frac{1 - \exp(-(\mu_{инп} / \sin \varphi + \mu_{инп} / \sin \psi)m)}{\mu_{инп} / \sin \varphi + \mu_{инп} / \sin \psi}, \quad (2.15)$$

где  $Ci$  - содержание определяемого элемента в исследуемой пробе,  
 $\tau_n$  - массовый коэффициент фотоэлектрического поглощения первичного излучения в определяемом элементе,

$q_i$  - коэффициент выхода флуоресценции при возбуждении атома определяемого элемента на  $q$ -уровень,

$S_{qi}$  - скачок поглощения для  $q$ -уровня,

$P_{qi}$  - вероятность перехода атома, возбужденного на  $q$ -уровень,

$\mu_{инп}$  и  $\mu_{инп}$  - массовые коэффициенты ослабления первичного и вторичного излучений в исследуемой пробе,

$\varphi$  и  $\psi$  - углы скольжения к плоскости пробы соответственно первичного и вторичного излучений.

Если обозначить:

$$K_i = \frac{I_H}{4\pi R^2} S \omega_{qi} \frac{S_{qi} - 1}{S_{qi}} \tau_{ni} P_{qi}, \quad (2.16)$$

$$\mu'_{инп} = \mu_{инп} / \sin \varphi + \mu_{инп} / \sin \psi, \quad (2.17)$$

то выражение (2.15) примет вид:

$$I_{инп} = K_i Ci \frac{1 - \exp(-\mu'_{инп} m_{инп})}{\mu'_{инп}}. \quad (2.18)$$

Коэффициент  $K_i$  не зависит от концентрации определяемого элемента и от состава исследуемой пробы и при неизменных геометрических условиях измерений и плотности потока возбуждающего излучения является постоянным. Поскольку точное значение всех величин, входящих в выражение (2.15), неизвестно, то коэффициент  $K_i$  определяется экспериментально путем измерения интенсивности аналитической линии от пробы с известным содержанием анализируемого элемента.

Величина  $\mu'_{инп}$  - приведенный массовый коэффициент ослабления аналитической линии - характеризует абсорбционные свойства исследуемой пробы для первичного и вторичного излучений. В общем случае эта величина зависит как от состава наполнителя пробы, так и от концентрации определяемого элемента.

Из выражения (2.15) следует, что интенсивность аналитической линии определяемого элемента зависит от поверхностной плотности  $m_{инп}$  слоя исследуемой

пробы. С увеличением  $m_{пр}$  интенсивность аналитической линии возрастает. При  $\mu'_{инп} \cdot m_{пр} \approx 5$  интенсивность аналитической линии достигает приблизительно максимального значения и дальнейшее увеличение поверхностной плотности слоя пробы практически не влияет на ее величину. Для этого случая (насыщенный слой пробы)  $1 - \exp(-\mu'_{инп} \cdot m) \approx 1$ , и выражение (2.18) принимает вид:

$$I_{инп} = K_i \frac{C_i}{\mu'_{инп}} \quad (2.19)$$

Анализ в насыщенных слоях проб характеризуется максимальной зависимостью интенсивности аналитической линии от абсорбционных характеристик исследуемой пробы.

При небольшой величине поверхностной плотности слоя пробы, соответствующей значениям  $\mu'_{инп} \cdot m_{пр} < 0,1$  (тонкий слой пробы), можно принять, что  $1 - \exp(\mu'_{инп} \cdot m_{пр}) \approx \mu'_{инп} \cdot m_{пр}$ , и выражение (2.18) примет вид:

$$I_{инп} = K_i C_i m_{пр}.$$

Для тонкого слоя при постоянном значении  $m_{пр}$  интенсивность аналитической линии определяемого элемента пропорциональна его содержанию и практически не зависит от абсорбционных характеристик исследуемых проб.

На интенсивность аналитической линии определяемого элемента влияет присутствие в исследуемой пробе элементов с энергией фотонов характеристического излучения, достаточной для возбуждения соответствующего рентгеновского уровня определяемого элемента. За счет дополнительного возбуждения определяемого элемента, вызываемого флуоресцентным излучением входящих в пробу элементов (эффект избирательного возбуждения), интенсивность аналитической линии увеличивается.

Относительная величина вклада избирательного возбуждения зависит от поверхностной плотности слоя пробы и ее элементного состава. Особенно эффект избирательного возбуждения проявляется при анализе в насыщенных слоях проб и при высоких концентрациях элементов с энергиями фотонов характеристического излучения, близкими к энергии соответствующего рентгеновского уровня определяемого элемента.

Раздельный учет матричных эффектов, связанных с изменением абсорбционных характеристик проб и с избирательным возбуждением, дает сложную аналитическую зависимость между содержанием определяемого элемента и интенсивностью его характеристического излучения. Практически эффект избирательного возбуждения можно приравнять к эффекту, обусловленному изменением абсорбционных свойств пробы. По воздействию на интенсивность аналитической линии избирательное возбуждение можно рассматривать как эффект, противоположный поглощению. Эти эффекты суммируются, поэтому влияние элемента, вызывающего избирательное возбуждение, аналогично влиянию элемента, не вызывающему избирательного возбуждения, но имеющему меньший коэффициент поглощения аналитической линии. Следовательно, характеризуя элемент  $j$ , дополнительно возбуждающий элемент  $i$ , каким-то эффективным значением массового коэффициента поглощения аналитической линии  $\mu_{ij}^{эф} < \mu_{ij}$ , можно заменить учет избирательного возбуждения учетом изменений абсорбционных характеристик пробы.

Эффективные значения массовых коэффициентов поглощения аналитической линии  $\mu_{ij}^{эф}$  для конкретных условий анализа могут быть рассчитаны на основании теоретической зависимости величины относительного вклада избирательно-

го возбуждения от концентрации элементов  $C_i$  и  $C_j$ . Однако с помощью теоретически рассчитанных значений  $\mu_{ij}^{\text{эф}}$  вследствие некоторой идеализации геометрических условий измерений, а также степени приближения используемых физических констант не совсем точно учитывается эффект избирательного возбуждения. Поэтому на практике коэффициенты, характеризующие влияние того или иного элемента на аналитическую линию определяемого элемента, корректируют экспериментально по результатам анализа проб с известным составом.

Возможность учета избирательного возбуждения по эффективным значениям массовых коэффициентов поглощения аналитических линий позволяет использовать для расчета содержаний элементов более простые аналитические зависимости, которые применяются для учета влияний, обусловленных изменением абсорбционных характеристик проб, что существенно упрощает обработку результатов измерений.

Содержание определяемого элемента при анализе находят относительным методом, сравнивая интенсивность аналитической линии от исследуемой пробы и от стандартного образца. Однако элементные составы исследуемой пробы и стандартного образца могут быть не идентичны, поэтому в общем случае для точных количественных определений необходимо учитывать влияние матричных эффектов на интенсивность аналитической линии. Ниже рассмотрены основные приемы учета матричных эффектов.

**Анализ в тонких и условно тонких слоях проб.** Данный способ анализа заключается в измерении проб в относительно тонких слоях с небольшой поверхностной плотностью, когда при расчете содержания определяемого элемента можно практически не учитывать различие абсорбционных характеристик исследуемых проб.

Для постоянных геометрических условий измерений исследуемой пробы и стандартного образца содержание элемента определяется следующим выражением:

$$C_{\text{инп}} = C_{\text{ист}} I_{\text{инп}} \frac{m_{\text{ст}}}{I_{\text{ист}} m_{\text{пр}}} \quad (2.20)$$

Индекс "ст", означает, что данная величина относится к стандартному образцу.

Выражение (2.20) тем точнее, чем меньше величины  $\mu'_{\text{инп}} \cdot m_{\text{пр}}$  и  $\mu'_{\text{ист}} \cdot m_{\text{ст}}$  и, следовательно, поверхностные плотности исследуемой пробы и стандартного образца. Однако с уменьшением поверхностной плотности пробы уменьшается чувствительность измерений. Поэтому при измерении в тонких слоях поверхностная плотность слоя пробы должна быть оптимальной, т.е. такой, которая обеспечивала бы максимальную чувствительность измерений при заданной допустимой погрешности определений.

Обычно при анализе в тонких слоях значения поверхностной плотности стандартного образца и анализируемой пробы близки, и при выборе оптимальных условий анализа можно принять  $m_{\text{ст}} = m_{\text{пр}} = m$ . При этом выражение (2.20) отличается от точной формулы для расчета содержания определяемого элемента, которая может быть получена из выражения (2.18), принятым приближением:

$$\frac{\mu'_{\text{инп}}}{1 - \exp(-(\mu'_{\text{инп}} m))} \times \frac{1 - \exp(-(\mu'_{\text{ист}} m))}{\mu'_{\text{ист}}} \cong 1$$

Отсюда можно найти относительную погрешность анализа  $d$  при определении содержания элемента по приближенной формуле (2.21):

$$d = 1 - \frac{\mu'_{\text{инп}} (1 - \exp(-(\mu'_{\text{ист}} m))}{\mu'_{\text{ист}} (1 - \exp(-(\mu'_{\text{инп}} m))}, \quad (2.21)$$

обусловленную влиянием вещественного состава пробы (систематическая погрешность).

Из этого выражения следует, что погрешность анализа зависит от различия приведенных массовых коэффициентов поглощения аналитических линий исследуемой пробы  $\mu'_{\text{инп}}$  и стандартного образца  $\mu'_{\text{ист}}$ . Следовательно, оптимальной величине поверхностной плотности исследуемой пробы отвечает условие близких значений  $\mu'_{\text{инп}}$  и  $\mu'_{\text{ист}}$ . Если известно, в каких пределах изменяются приведенные массовые коэффициенты поглощения аналитической линии стандартного образца и анализируемых проб, то из выражения (2.21) можно найти максимальное значение поверхностной плотности пробы при заданной допустимой относительной погрешности измерений. При таком выборе оптимального значения поверхностной плотности слоя пробы в случае небольших различий  $\mu'_{\text{инп}}$  и  $\mu'_{\text{ист}}$  условие тонкого слоя  $\mu'_{\text{инп}} m < 0,1$  может не соблюдаться (анализ в условно тонких слоях).

При одновременном определении нескольких элементов оптимальную поверхностную плотность слоя пробы находят для элемента, характеризующегося максимальным значением приведенного массового коэффициента поглощения аналитической линии для исследуемых проб, что обычно соответствует элементу с минимальной энергией фотонов аналитической линии.

Методика измерений в тонких или в условно тонких слоях проб характеризуется относительной простотой выполнения анализа и малой зависимостью результатов определений от изменений состава исследуемых проб.

Данная методика применяется в основном для определения элементов с относительно большими порядковыми номерами ( $Z > 30-35$ ) с энергией фотонов характеристического излучения  $E_i > 10-15$  кэВ.

Для элементов с меньшей энергией фотонов характеристического излучения ввиду больших значений  $\mu'_{\text{инп}}$ , необходимо использовать очень тонкие слои проб ( $m < 5$  мг/см<sup>2</sup>), приготовление которых затруднительно.

Недостатком методики является также отсутствие невозможности обеспечения оптимальных условий анализа при одновременном определении различных элементов в широком диапазоне энергий фотонов их характеристического излучения, поскольку оптимальная величина поверхностной плотности слоя пробы выбирается по элементу с минимальной энергией фотонов характеристического излучения.

### **Учет взаимного влияния элементов способом $\alpha$ -коррекции.**

Данный способ можно применять, если изменение абсорбционных характеристик исследуемых проб в основном вызывается изменением содержаний определяемых элементов, а состав наполнителя проб остается постоянным, или если изменение его не оказывает существенного влияния на интенсивность аналитических линий определяемых элементов. Анализ выполняется по методике измерений в насыщенных слоях проб.

Приведенный массовый коэффициент поглощения пробы для аналитической линии определяемого элемента равен

$$\mu'_{\text{инп}} = \sum_{j=1}^n \mu'_{ij} C_j + (1 - \sum_{j=1}^n C_j) \mu'_{\text{ин}} \quad (2.22)$$

где  $\mu'_{ij}$ ,  $\mu'_{in}$  - приведенные коэффициенты поглощения аналитической линии в элементах  $j$  и в наполнителе пробы.

Из выражений (2.19) и (2.22) получают аналитическое выражение для расчета содержаний  $i$ -го элемента

$$C_i = \frac{I_i}{K_{i\alpha}} \left( 1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} C_j \right), \quad (2.23)$$

где  $K_{i\alpha} = K_i/\mu'_{in}$  - калибровочный коэффициент, определяемый по результатам анализа стандартного образца,  $\alpha_{ij} = (\mu'_{ij} - \mu'_{in})/\mu'_{in}$ .

При неизменном составе наполнителя проб коэффициенты  $\alpha_{ij}$  постоянны. Для конкретных условий анализа ориентировочные значения этих коэффициентов могут быть найдены по известным значениям массовых коэффициентов поглощения излучений аналитических линий. Точность определения этих коэффициентов должна быть тем выше, чем больше содержание элементов  $i$  и  $j$ . Поэтому для элементов, содержание которых в исследуемых пробах превышает 1-2%, значения коэффициентов  $\alpha_{ii}$  и  $\alpha_{ij}$  уточняются экспериментально по результатам анализа проб с известным содержанием элементов  $C_i$  и  $C_j$  и имеющих такой же состав наполнителя, как и все исследуемые пробы.

Экспериментальное определение коэффициентов  $\alpha_{ij}$  позволяет учесть не только влияние различий абсорбционных характеристик исследуемых проб за счет разных содержаний определяемых элементов, но и в значительной степени - влияния, обусловленные эффектом избирательного возбуждения. Это объясняется тем, что при экспериментальном определении коэффициентов  $\alpha_{ij}$  полностью учитывается влияние, оказываемое элементом  $j$  на интенсивность аналитической линии элемента  $i$ .

Для нахождения содержания всех " $n$ " определяемых элементов, взаимовлияющих друг на друга, требуется решение системы из " $n$ " уравнений вида (2.23). Эту систему решают методом последовательных приближений. Ориентировочные значения содержаний элементов  $C_1^0, C_2^0 \dots C_n^0$  находят без учета влияний состава пробы, исходя из средней чувствительности измерений. Общее число приближений, необходимое для получения окончательного результата, зависит от состава исследуемой пробы и от допустимой погрешности анализа. Однако даже при исследовании проб сложного состава для получения результатов анализа с относительной погрешностью, не превышающей 1-2%, обычно достаточно сделать 3-4 приближения.

### ***2.3.2. Способы учета, основанные на дополнительном определении абсорбционных характеристик проб***

Обычно при рентгенорадиометрическом (РР) анализе определяются не все элементы, входящие в состав исследуемой пробы. Поэтому для правильного учета матричных влияний необходимо располагать дополнительными сведениями, позволяющими учитывать изменения состава наполнителя пробы.

Большая часть известных способов полного учета матричных влияний проб основана на измерении интенсивностей различных излучений, взаимодействующих с веществом пробы. На основании этих измерений определяют дополнительный параметр, характеризующий абсорбционные свойства пробы для того или иного излучения и позволяющий полностью учесть матричные влияния. В табл. 2.7 приведены различные способы учета влияний состава проб с указанием дополни-

тельно измеряемых интенсивностей излучений и определяемых по ним параметров, характеризующих абсорбционные свойства пробы.

Таблица 2.7

**Способы учета матричных влияний, основанные на определении дополнительного параметра, характеризующего абсорбционные свойства проб**

| Способ учета                                 | Дополнительно измеряемые интенсивности излучения   | Дополнительный параметр $\mu'_{lпр}$ , характеризующий абсорбционные свойства пробы  |
|--|--|--|
| Способ "подложки"                            | $I_{п.о.}$ , $I_{п.пр}$ - интенсивность аналитической линии элемента подложки без пробы и при экранировании пробой | $\mu'_{п.пр} = \frac{1}{m_{пр}} \ln(I_{п.о.} / I_{п.пр})$<br>(2.24)  |
| По некогерентно-рассеянному излучению        | $I_{нк.пр}$ - интенсивность некогерентно-рассеянного излучения источника   | $I_{нк.пр} = K_{нк} \frac{\sigma_{нк.пр}}{\mu'_{нк.пр}} (1 - \exp(-\mu'_{нк.пр} m_{пр}))$<br>(2.25)                                  |
| Внутренний стандарт                          | $I_{ст. пр}$ – интенсивность аналитической линии элемента-стандарта  | $I_{ст.пр} = K_{ст} \frac{C_{ст}}{\mu'_{ст.пр}} (1 - \exp(-\mu'_{ст.пр} m_{пр}))$<br>(2.26)  |
| По поглощению первичного излучения источника | $I_{и.о.}$ , $I_{и.пр}$ - интенсивность излучения источника до и после прохождения через пробу                     | $\mu'_{и.пр} = \frac{1}{m_{пр}} \ln \frac{I_{и.о.}}{I_{и.пр}} \left( \frac{1}{\sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right)$<br>(2.27) |

Во всех способах учета в качестве дополнительного параметра используется величина приведенного коэффициента ослабления того или иного излучения исследуемой пробой -  $\mu'_{lпр}$ . По величине дополнительного параметра  $\mu'_{lпр}$  с учетом содержания определяемых элементов можно найти приведенный массовый коэффициент ослабления аналитической линии  $i$ -го элемента

$$\mu'_{iпр} = f(\mu'_{lпр}, C_1, C_2, \dots, C_n) \quad (2.28)$$

Для определения функциональной зависимости приведенные массовые коэффициенты ослабления  $\mu'_{lпр}$  и  $\mu'_{iпр}$  можно представить в следующем виде

$$\mu'_{lпр} = \frac{1}{\sin \varphi} \left( \sum_{j=1}^n (\mu_{ij} + \alpha \mu_{ij}) C_j + \mu_{ин} \left( 1 + \alpha \frac{\mu_{ин}}{\mu_{ин}} \right) \left( 1 - \sum_{j=1}^n C_j \right) \right), \quad (2.29)$$

$$\mu'_{iпр} = \frac{1}{\sin \varphi} \left( \sum_{j=1}^n (\mu_{ij} + \alpha \mu_{ij}) C_j + \mu_{ин} \left( 1 + \alpha \frac{\mu_{ин}}{\mu_{ин}} \right) \left( 1 - \sum_{j=1}^n C_j \right) \right), \quad (2.30)$$

где  $\alpha = \sin \varphi / \sin \psi$ . (2.31)

Определив из (2.29) величину  $\mu_{ин}$  и подставив ее в (2.30) получают:

$$\mu'_{inp} = \frac{L_{in}}{L'_{in}} \mu'_{inp} - \sum_{j=1}^n M_{ij(i)} C_j, \quad (2.32)$$

$$\text{где } L_{in} = 1 + \alpha \frac{\mu_{in}}{\mu_{in}}, \quad (2.33)$$

$$L'_{in} = 1 + \alpha \frac{\mu'_{in}}{\mu_{in}}, \quad (2.34)$$

$$M_{ij(i)} = \frac{1}{\sin \varphi} \left( \frac{L_{in}}{L'_{in}} (\mu_{uj} + \alpha \mu_{mj}) - (\mu_{uj} + \alpha \mu_{ij}) \right) \quad (2.35)$$

или

$$M_{ij(i)} = \mu_{uj} \frac{L_{ij}}{\sin \varphi} \left( \frac{L_{in}}{L'_{in}} - \frac{L_{ij}}{L_{ij}} \right), \quad (2.36)$$

$$\text{где } L_{ij} = 1 + \alpha \frac{\mu_{ij}}{\mu_{ij}}, \quad (2.37)$$

$$L_{ij} = 1 + \alpha \frac{\mu_{ij}}{\mu_{ij}}. \quad (2.38)$$

Подставляя найденное значение  $\mu'_{inp}$  в (2.18) получают аналитическое выражение для определения содержания  $i$ -го элемента с учетом матричных влияний:

$$C_{inp} = \frac{I_{inp}}{K_i} \left( \frac{L_{in}}{L'_{in}} \mu'_{inp} - \sum_{j=1}^n M_{ij(i)} C_j \right) \frac{1}{1 - \exp(-m_{np}[\dots])} \quad (2.39)$$

Для нахождения содержаний всех элементов ( $i = 1, 2 \dots n$ ) необходимо решить систему из "n" уравнений вида (2.39). Такую систему обычно решают итерационным методом.

С помощью коэффициентов  $L_{in}$  и  $L'_{in}$  учитывают различие абсорбционных характеристик наполнителя пробы для аналитической линии  $i$ -го элемента, излучения "I" и первичного излучения источника. Если наполнитель пробы не содержит элементов с краями поглощения, расположенными между энергиями фотонов  $E_i - E_n$  и  $E_l - E_n$ , то отношения массовых коэффициентов ослабления излучений  $\mu_{in}/\mu_{in}$  и  $\mu'_{in}/\mu_{in}$  слабо зависят от состава наполнителя. Следовательно, коэффициенты  $L_{in}$  и  $L'_{in}$  можно считать постоянными. Для конкретных условий анализа они могут быть найдены из выражений (2.33) и (2.34) по известным значениям массовых коэффициентов ослабления излучений.

С помощью коэффициентов  $M_{ij(i)}$  учитывают влияние элемента  $j$  на интенсивность аналитической линии  $i$ -го элемента и излучения "I". Значения этих коэффициентов можно определить экспериментально или рассчитать по известным величинам массовых коэффициентов ослабления излучений. Коэффициенты  $M_{ij(i)}$ , найденные экспериментально, могут несколько отличаться от расчетных. Это объясняется тем, что при экспериментальном определении этих коэффициентов учитывается не только изменение абсорбционных характеристик пробы, обусловленное присутствием элемента  $j$ , но и эффект матричного возбуждения. Лучшего совпадения экспериментальных и расчетных значений можно достигнуть, если ис-



пользовать при расчетах эффективные значения массовых коэффициентов поглощения  $\mu_{j0}^{\text{эф}}$ .

Следует отметить, что при невысоких содержаниях элемента  $j$  в исследуемых пробах ( $C_j < 1\%$ ) относительные погрешности анализа, обусловленные 10%-ной ошибкой в определении коэффициента  $M_{ij(l)}$ , обычно не превышает 1-2%. Поэтому в большинстве случаев при обработке результатов измерений можно пользоваться расчетными значениями коэффициентов  $M_{ij(l)}$ . Если край поглощения  $j$ -го элемента не попадает между энергиями фотонов  $E_i - E_n$  и  $E_i - E_l$ , то коэффициент  $M_{ij(l)}$  близок к нулю, так как  $L_{in}/L_{ln} = L_{ij}/L_{lj}$ .

Коэффициенты  $L_{in}$ ,  $L_{ln}$ ,  $M_{ij(l)}$  при постоянных геометрических условиях измерений не зависят от активности источника.

Таким образом, при использовании способов учета матричных влияний, основанных на определении дополнительного параметра, характеризующего абсорбционные свойства пробы, результаты измерений обрабатывают в следующей последовательности.

1. По дополнительно измеренной интенсивности излучения ( $I$ ) после его взаимодействия с веществом пробы ( $I_{\text{пр}}$ ) находят величину приведенного коэффициента ослабления излучения  $\mu'_{\text{пр}}$ . Способ нахождения величины  $\mu'_{\text{пр}}$  указан в табл. 2.7.

2. Для каждого определяемого элемента в соответствии с заданными геометрическими условиями анализа рассчитывают коэффициенты  $L_{in}$ ,  $L'_{ln}$ ,  $M_{ij(l)}$ .

3. Найденные значения  $\mu'_{\text{пр}}$ ,  $L_{in}$ ,  $L'_{ln}$ ,  $M_{ij(l)}$  подставляют в уравнения вида (2.39). При известных значениях интенсивностей аналитических линий определяемых элементов  $I_i(I_i)$  и калибровочных коэффициентов  $K_i(K_i)$ , решая систему уравнений вида (2.39), определяют содержания всех элементов.

Калибровочные коэффициенты  $K_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) определяют экспериментально по результатам измерений проб с известными содержаниями элементов  $i$  и  $j$ . Для более надежного определения калибровочных коэффициентов анализируют несколько контрольных образцов, хотя принципиально можно определять все калибровочные коэффициенты по результатам анализа одного контрольного образца, содержащего все определяемые элементы.

Остановимся на некоторых особенностях конкретных способов учета матричных влияний, основанных на определении дополнительного параметра ( $\mu'_{\text{пр}}$ ), характеризующего абсорбционные свойства пробы.

**«Способ подложки».** При обработке результатов измерений с применением этого способа учета влияний состава исследуемых проб относительные погрешности анализа в значительной степени зависят от точности определения приведенного массового коэффициента поглощения  $\mu'_{\text{п.пр}}$ . Точность определения величины  $\mu'_{\text{п.пр}}$  зависит от энергии фотонов характеристического излучения элемента подложки, слоя пробы и ее абсорбционных характеристик.

Оптимальные условия анализа, при которых относительная погрешность определения величины  $\mu'_{\text{п.пр}}$  минимальна, обеспечивается приблизительно при девятикратном уменьшении интенсивности излучения от подложки, экранируемой исследуемой пробой. Это соответствует условию

$$(\mu'_{\text{п.пр}} \cdot m_{\text{пр}})_{\text{опт}} = 2,22$$

При изменениях величины  $\mu'_{\text{п.пр}} \cdot m_{\text{пр}}$  в пределах от 1,1 до 3,6 относительные изменения погрешности определения величины  $\mu'_{\text{п.пр}}$  не превышают 20%. Поэтому можно считать, что условия анализа, близкие к оптимальным, сохраняются при

$1,1 < \mu'_{п.пр. m_{пр}} < 3,6$ , что соответствует ослаблению пробой излучения подложки в 3-40 раз. Исходя из энергетического диапазона фотонов характеристического излучения определяемых элементов и состава исследуемых проб, можно обеспечить оптимальные условия анализа соответствующим выбором элемента подложки или величины поверхностной плотности слоя исследуемой пробы.

В качестве элемента подложки при многокомпонентном анализе можно использовать как элемент, входящий в число определяемых, так и элемент, не подлежащий определению и не содержащийся в заметных количествах в исследуемых пробах. В последнем случае можно одновременно регистрировать спектр характеристического излучения исследуемой пробы и излучения подложки, экранированной пробой.

Для корректировки рассеивающих характеристик проб можно рекомендовать способ, основанный на использовании предварительно найденной зависимости  $\sigma_{нк.пр} = f(\mu'_{нк.пр})$ .

**Способ учета по интенсивности некогерентно-рассеянного излучения.**

Применение этого способа основано на линейной зависимости содержания определяемого элемента ( $C_i$ ) от отношения интенсивности излучения его характеристической линии ( $J_i$ ) к интенсивности некогерентного рассеянного первичного излучения ( $J_{нк}$ )

$$C_i = K_i \frac{J_i}{J_{н.к}},$$

где  $K_i$  – постоянный коэффициент, равный  $(C_i \frac{J_{п.к}}{J_i})$ . Члены в выражении в

скобках относятся к образцу сравнения. При постоянном коэффициенте некогерентного рассеяния и при отсутствии между сравниваемыми линиями скачков поглощения элементов пробы отношение указанное выше не зависит от общего состава пробы, а зависит только от содержания определяемого элемента. Влияние мешающих элементов в пробах может быть учтено, если для расчета содержаний определяемых элементов пользоваться выражением:

$$C_i = \frac{J_i}{J_{н.к}} \frac{1}{K_i^{-1} + \sum_m \delta_m J_m}, \quad (2.40)$$

где  $K_i$  – найден по образцу сравнения, в котором отсутствуют мешающие элементы,

$J_m$  – интенсивность излучения аналитической линии мешающего элемента (включая определяемый),

$\delta_m$  – коэффициенты влияния, которые находят по пробам с известными содержаниями определяемого и мешающих элементов.

**Способ внутреннего стандарта.** Этот способ учета основан на сравнении интенсивности аналитических линий определяемого элемента и элемента стандарта, введенного в состав исследуемой пробы. Точность определения дополнительного параметра  $\mu'_{ст.пр}$  зависит от абсолютной величины  $\mu'_{ст.пр. m_{пр}}$ , характеризующей толщину слоя пробы с точки зрения его насыщения для линии стандарта. С уменьшением величины  $\mu'_{ст.пр. m_{пр}}$  точность определения дополнительного параметра ухудшается. Если энергия фотонов аналитической линии  $i$ -го элемента близка к энергии фотонов линии стандарта (или больше), то погрешность определения

дополнительного параметра, обусловленная небольшой величиной  $\mu'_{ст.пр.м_{пр}}$ , практически не ухудшает точность определения содержания  $i$ -го элемента, так как с уменьшением  $\mu'_{ст.пр.м_{пр}}$  влияние состава пробы на результаты анализа уменьшается. Если  $E_i < E_{ст}$ , то неточность в определении дополнительного параметра может вызвать существенную погрешность в определении содержания  $i$ -го элемента. Поэтому при анализе в промежуточных слоях проб для повышения точности определения содержаний всех элементов в качестве стандарта следует применять элемент с энергией фотонов характеристического излучения, близкой к минимальной энергии фотонов аналитической линии одного из определяемых элементов.

**Способ учета по поглощению первичного излучения источника.** Этот способ основан на определении массового коэффициента ослабления первичного излучения для исследуемой пробы ( $\mu_{i,пр}$ ). Через слой исследуемой пробы пропускают поток фотонов первичного излучения и по ослаблению этого потока находят величину  $\mu_{i,пр}$ . В соответствии с выражением (2.27) рассчитывают величину дополнительного параметра. Минимальная ошибка в определении величины дополнительного параметра достигается приблизительно при девятикратном ослаблении первичного излучения исследуемой пробой. При этом способе учета для снижения влияний погрешностей в определении содержаний элементов анализ целесообразно выполнять по методике измерений в промежуточных слоях проб.

**Эмпирические уравнения связи.** Зависимость между интенсивностью аналитической линии элемента и его содержанием в пробе может быть сформулирована не только, исходя из физических закономерностей, но и путем применения математических моделей, аппроксимирующих эти физические закономерности.

На практике широкое распространение получили полиномиальные модели вида:

$$C_i = a_{0i} + \sum_{j=1}^n a_{ij} I_j + \sum_{j=1}^n b_{ij} I_i I_j,$$

$$C_i = a_{0i} + \sum_{j=1}^n a_{ij} \eta_j, \quad (2.41)$$

где  $\eta_j = I_j/I_\phi$ ,  $n$  - число измеряемых интенсивностей.

Первая из них представляет полином второго порядка, аппроксимирующий нелинейную зависимость интенсивности и содержания, а вторая соответствует методу стандарт-фона.

Использование математических моделей разбивается на два этапа: 1) выбор уравнения связи, адекватно описывающего всю совокупность физических процессов при анализе конкретных материалов в конкретных условиях, 2) расчет численных значений коэффициентов в выбранном уравнении. Для решения этих задач используются методы регрессионного анализа, поэтому в литературе такие уравнения часто называют регрессионными.

Регрессионный анализ - хорошо разработанная и детально описанная в литературе область математической статистики. Использование регрессионного анализа требует соответствующего программного обеспечения. В настоящее время разработано большое количество различных программ статистической обработки данных.

Подбор адекватного уравнения, как правило, осуществляется шаговым методом. Оценка качества полученного уравнения осуществляется по критерию F (Фишера) или R (коэффициент корреляции) и анализа графиков остатков.

Следует отметить, что для использования получаемого уравнения в качестве градуировочного необходимо не только удовлетворять F-критерию, но и превосходить его в несколько раз.

При анализе минерального сырья и продуктов его технологической переработки из-за геохимических факторов возникают корреляционные связи между элементами. Поэтому при случайном наборе градуировочных образцов может проявляться коррелированность предикторов (факторов, включенных в уравнение), что приводит к вырождению системы и к неустойчивости оценок значений коэффициентов. Чтобы избавиться от этого, стандартные образцы следует выбирать по схеме ортогонального планирования, учитывая все используемые варианты уравнений.

## 2.4. Аппаратура и оборудование

### 2.4.1 Источники возбуждающего излучения

Для возбуждения характеристического рентгеновского излучения элементов можно использовать радионуклидные источники и рентгеновские трубки.

При выборе радионуклидного источника определяющее значение имеют: а) энергия испускаемых квантов, б) выход возбуждающего излучения, в) период полураспада, г) наличие в спектре высокоэнергетичных квантов, д) стоимость, е) срок эксплуатации.

Обычно РР анализ выполняют по К- или L-серии характеристического излучения анализируемых элементов, поэтому энергия фотонов, испускаемых источником, должна быть достаточной для возбуждения соответствующего уровня этих элементов. Наиболее благоприятны источники моноэнергетического ионизирующего излучения с энергией фотонов, близкой к энергии края поглощения определяемого элемента. В табл. 2.8 приведены основные характеристики радионуклидных источников, применяемых при РР анализе.

Таблица 2.8

**Характеристики радионуклидных источников**

| Источник | Период полураспада | Вид возбуждающего излучения | Энергия (кэВ) и выход на распад  | Определяемые элементы Z | Серия  | Активность, мКи |
|----------|--------------------|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------|--------|-----------------|
| Fe-55    | 2,7 лет            | Mn K                        | 5,9 (0,26)                       | 13-24                   | K      | 5-30            |
| Pu-238   | 86 лет             | U L<br>$\gamma$             | 12-17<br>(0,1)<br>43,5           | 24-35                   | K      | 20-30           |
| Cd-109   | 453 сут.           | Ag K<br>$\gamma$            | 22,1<br>(1,07)<br>88 (0,04)      | 24-44<br>73-92          | K<br>L | 5-10            |
| Am-241   | 458 лет            | $\gamma$<br>$\gamma$        | 59,6<br>(0,36)<br>26,3<br>(0,03) | 45-69                   | K      | 20-100          |
| Co-57    | 272 сут.           | $\gamma$<br>$\gamma$        | 122 (0,85)<br>136 (0,11)         | 65-95                   | K      | 5-10            |

Для улучшения условий возбуждения широкое применение получил способ двухступенчатого возбуждения, при котором исследуемая проба облучается не первичным излучением источника, а характеристическим излучением элемента промежуточной мишени. Несмотря на уменьшение при этом интенсивности возбуждающего излучения источника такой способ позволяет улучшить соотношение между полезным и мешающим излучениями и в ряде случаев снизить предел обнаружения элементов. Двухступенчатый способ эффективен при использовании в качестве источника первичного излучения рентгеновских трубок. Конструкция сборки позволяет во многих случаях получить такую степень монохроматизации возбуждающего излучения, которая обеспечивает снижение фоновой составляющей, вызванной тормозным излучением, до величины, меньшей величины других составляющих фона.

Рентгеновские трубки, применяемые для анализа в традиционной геометрии, обычно характеризуются небольшой мощностью (5-10 Вт). Для создания оптимальных геометрических условий возбуждения целесообразно использовать рентгеновские трубки прострельного типа.

Трансмиссионные трубки, в которых используются двухслойные прострельные аноды (бериллиевая подложка + среднеатомная тонкопленочная мишень), характеризуются относительно высокой интенсивностью тормозного излучения. Существенно увеличить относительную интенсивность характеристического излучения мишени можно заменой двухслойных анодов металлической фольгой толщиной 100-200 мкм. Характеристическое рентгеновское излучение мишени рентгеновской трубки слабо поглощается в самой мишени, в то время как тормозное излучение с энергией выше энергии края поглощения материала мишени, а также низкоэнергетическая составляющая этого излучения эффективно подавляются.

Прострельные аноды из фольги допускают более высокие, чем двухслойные аноды, тепловые нагрузки. Тем самым потеря в интенсивности характеристического излучения из-за фильтрации фольгой может быть частично скомпенсирована повышением мощности трубки.

Зависимость параметров излучения трубки от режима ее работы и, в первую очередь - от напряжения на трубке, дает дополнительную возможность оптимизировать условия проведения анализа.

Часто для изменения спектрального состава возбуждающего излучения используются селективные фильтры. Выбором материала анода и правильным подбором материала и толщины фильтра можно концентрировать основную интенсивность излучения в разных энергетических участках.

При реализации высокочувствительных способов анализа, использующего эффекты полного внешнего отражения и поляризации, применяются более мощные рентгеновские трубки (0,3-5 кВт), как правило, с квазиточечным или линейным фокусным пятном.

Выбор источника возбуждающего излучения производят, исходя из возможности получения максимальной чувствительности измерений и достижения высокой контрастности аналитических линий определяемых элементов.

Для возбуждения характеристического излучения группы элементов с относительно невысокими атомными номерами (кальций, скандий, титан, ванадий, хром) наиболее подходящими являются источники железо-55, плутоний-238). Для анализа группы элементов со средними атомными номерами (группа железа, полиметаллы, селен, иттрий, цирконий, ниобий и др. - до молибдена) целесообразно

применение источников кадмий-109. Анализ группы элементов с относительно высокими атомными номерами (серебро, кадмий, олово, цезий, барий, лантан) по К-серии их характеристического излучения может проводиться с применением источника америций-241, а для определения вольфрама и более тяжелых элементов - с источником кобальт-57.

Для обеспечения минимального времени измерений при заданной статистической погрешности активность источника выбирается с учетом достижения максимально допустимой импульсной загрузки спектрометра.

В отсутствие источника с оптимальной энергией фотонов возбуждающего излучения целесообразно применение двухступенчатого способа возбуждающего излучения.

Весьма эффективны, в частности, сборки на основе вторичных мишеней с источником первичного излучения америций-241. Применение в качестве мишеней соединений бария или цезия позволяет проводить анализ широкого круга элементов (с атомными номерами  $24 < Z < 50$ ), обеспечивая нижний предел определений в  $1-2 \cdot 10^{-4}$  для таких элементов как серебро, кадмий и др.

Наряду с универсальностью сборки сохраняются такие важные достоинства источника америций-241 как большой период полураспада, сравнительно низкая стоимость и длительный срок эксплуатации (10 лет), что особенно важно в условиях экспедиционных лабораторий. Сборка с мишенью из металлического кадмия по своим характеристикам близка к источнику кадмий-109. Для анализа элементов с энергией фотонов характеристического излучения до 20-ти кэв в ряде случаев, целесообразно применение в качестве источника возбуждающего излучения мало-мощных рентгеновских трубок. При возбуждении пробы тормозным излучением трубки зависимость чувствительности измерений от атомного номера определяемого элемента уменьшается, что существенно при проведении многокомпонентного анализа на большую группу элементов.

При многоэлементном анализе для улучшения условий возбуждения элементов с сильно различающимися энергиями фотонов характеристического излучения исследуемую пробу можно одновременно или последовательно облучать несколькими радионуклидными источниками. В этом случае в блоке возбуждения размещаются все необходимые источники, а при последовательном облучении пробы предусматривается возможность экранирования одних источников на время возбуждения пробы другими источниками.

#### *2.4.2. Детекторы излучения*

В настоящее время в аппаратуре для многоэлементного анализа широко применяются полупроводниковые детекторы (ППД) из кремния или германия. Эти детекторы должны работать и храниться при температуре жидкого азота для обеспечения хорошего энергетического разрешения и снижения подвижности атомов лития, который при комнатной температуре постепенно диффундирует из кристалла.

В последние годы за счет совершенствования технологии изготовления литий-дрейфовых кристаллов разработаны Si(Li)-детекторы, выдерживающие короткие циклы от комнатной до рабочей температуры ( $-196^\circ \text{C}$ ) без ухудшения параметров. Получены также кристаллы особо чистого германия, имеющие достаточно большие области собственной проводимости без добавок лития, что также позволяет хранить их при комнатной температуре.

Благодаря этому появилась реальная возможность изготавливать портативные блоки детектирования ППД, оснащенные сосудами Дьюара для жидкого азота емкостью около 1,5 л, которые позволяют хранить азот в течение 7-10 часов. Таким образом, они обеспечивают работоспособность детектора в течение смены и требуют лишь дополнительной заправки для последующего применения.

Для лучших образцов охлаждаемых ППД получено энергетическое разрешение около 130 эВ на линии 5,9 кэВ и около 400 эВ - на линии 122 кэВ. Следует отметить, что разрешение 130 эВ на линии 5,9 кэВ получено для детекторов с площадью чувствительной поверхности 10 мм<sup>2</sup>. При увеличении чувствительной поверхности детектора до 80 мм<sup>2</sup> энергетическое разрешение ухудшается до 170-180 эВ за счет увеличения емкости детектора.

В последнее время появились ППД, работающие без жидкого азота. Это Si-Pin детекторы на основе особо чистого кремния, которые охлаждаются за счет эффекта Пельтье приблизительно до 90-100° С, что позволяет получать энергетическое разрешение около 150-250 эВ на линии 5,9 кэВ.

В области энергий фотонов до 20 КэВ эффективности регистрации излучений германиевым и кремниевым ППД примерно одинаковы. Для энергий фотонов больше 20 КэВ эффективность регистрации германиевым ППД существенно выше. Однако применение германиевых детекторов для регистрации излучений в широком диапазоне энергий фотонов характеристического излучения элементов осложняется тем, что в аппаратурном спектре появляются пики вылета, вызываемые вылетом квантов характеристического излучения германия ( $\approx 10$  КэВ) из рабочего объема детектора. Вероятность пиков вылета для кремниевого детектора существенно меньше, поэтому для определения элементов с энергией фотонов до 30 КэВ использование этих детекторов предпочтительнее; для регистрации излучений с большей энергией фотонов целесообразнее применять германиевый детектор. Для диапазона энергий регистрируемых фотонов порядка 30-60 КэВ более высокой контрастности аналитических линий элементов в некоторых случаях удастся достигнуть с помощью кремниевого детектора. В то же время германиевый детектор можно рекомендовать для регистрации относительно мягкого излучения при возбуждении характеристического излучения источником с энергией фотонов меньше энергии К-края поглощения германия ( $\approx 11$  КэВ).

При использовании кремниевого детектора некоторые тяжелые элементы целесообразно определять по L-серии их характеристического излучения.

### *2.4.3. Геометрические условия измерений*

При выборе геометрических размеров и конструкций блока возбуждения следует исходить из конкретных задач и условий многокомпонентного РР анализа.

На рис. 2.4 приведено схематическое устройство блока возбуждения. При его создании необходимо руководствоваться следующими, зачастую противоречивыми, требованиями:

1. Обеспечение максимальной эффективности возбуждения.
2. Оптимизация отношения интенсивности характеристического излучения к интенсивности рассеянного излучения.
3. Материал защиты должен эффективно поглощать излучение источника, включая высокоэнергетичные линии.
4. Характеристическое излучение материала защиты (с учетом содержащихся в нем примесей) не должно попадать в участок спектра характеристического

излучения определяемых элементов.

5. Возбуждающее излучение должно попадать только на поверхность исследуемой пробы, а не на детектор и в окружающее пространство.

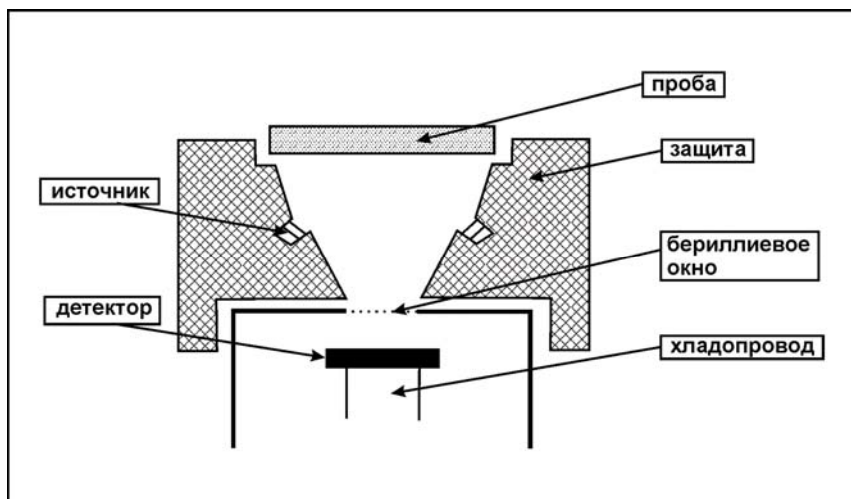


Рис. 2.4. Традиционная схема блока возбуждения.

Исходя из этих требований, для анализа с источниками кобальт-57 и америций-241 в качестве материала защиты можно рекомендовать металлический свинец или вольфрам, экранированные кадмием и латунью. Для анализа с источником кадмий-109 и плутоний-238 предпочтительнее использовать металлический кадмий. При определении элементов с относительно небольшими атомными номерами (с источниками железо-55, плутоний-239 и кадмий-109) исследуемая проба должна быть максимально приближена к детектору.

В случае использования источников америций-241 или кобальт-57 существенное значение имеют углы падения на пробу возбуждающего излучения и выхода из пробы характеристического излучения на детектор. Так, например, при определении урана по К-серии характеристического излучения необходимо стремиться к тому, чтобы угол рассеяния возбуждающего излучения был близок к  $180^\circ$ . В этом случае фон в участке аналитических линий урана, обусловленный некогерентно рассеянным излучением, будет минимальным. В ряде случаев, наоборот, нужно стремиться к уменьшению угла рассеяния. Тогда предпочтительнее может оказаться так называемая "боковая" геометрия измерений.

Сущность этого способа анализа заключается в облучении плоскопараллельного слоя пробы потоком фотонов со стороны боковой поверхности пробы и регистрации излучения со стороны плоской поверхности пробы. При такой геометрии измерений достигается выигрыш в пределах обнаружения элементов в тех случаях, когда исследуемая проба характеризуется невысокими значениями коэффициента ослабления возбуждающего излучения, т.е. при использовании источника жесткого возбуждающего излучения или при анализе проб с матрицей из легких элементов.

Учет влияния изменения абсорбционных характеристик проб и эффектов матричного возбуждения в этом случае может осуществляться приемами, аналогичными тем, которые применяются при обычной геометрии измерений, с той лишь разницей, что вместо приведенного массового коэффициента ослабления



$\mu'_{\text{ипр}}$ , для расчета содержаний определяемых элементов необходимо знать непосредственно величины  $\mu'_{\text{ипр}}$  и  $\mu_{\text{ипр}}$ .

При проведении анализа в промежуточных слоях проб для учета влияния их состава может быть рекомендован способ, основанный на измерении интенсивности характеристического излучения мишени, возбуждаемого первичным излучением источника и проходящего через слой исследуемой пробы. При этом возможно одновременное измерение спектров излучений как от исследуемой пробы, так и прошедшего через слой пробы излучения мишени.

В качестве мишени целесообразно выбирать элемент с энергией фотонов характеристического излучения, превышающей край поглощения самого тяжелого элемента из числа определяемых.

В ряде случаев при использовании боковой геометрии измерений целесообразно комплексировать флуоресцентный и абсорбционный вариант рентгенорадиометрического анализа (по К-скачку поглощения определяемого элемента). Такой способ оказывается весьма эффективным, например, для одновременного определения олова и вольфрама в пробах россыпных месторождений (в широком диапазоне концентрации указанных элементов).

#### *2.4.4. Анализирующая аппаратура*

Структурная схема полупроводникового спектрометра включает ППД, предварительный зарядочувствительный усилитель, спектрометрический усилитель, многоканальный амплитудный анализатор, либо устройство обработки и хранения данных на базе ЭВМ.

Основным требованием, предъявляемым к спектрометрическому тракту, является обеспечение высокого энергетического разрешения при максимально допустимой статистической нагрузке. От частотной характеристики тракта зависят потери информации при регистрации излучения и, следовательно, время, необходимое для набора достаточной информации. Современные системы спектрометрического тракта обеспечивают хорошее энергетическое разрешение и возможность работы при нагрузках до  $3 \times 10^5$  имп/сек.

Зарядочувствительный предусилитель преобразует импульсный заряд, поступающий на его вход, в импульсы напряжения, пропорциональные поглощенной детектором энергии. Уменьшения шума электроники добиваются использованием в головном каскаде предусилителя низкошумящего полевого транзистора, размещаемого в вакуумной криостате в непосредственной близости от детектора охлаждаемого жидким азотом.

Основное назначение спектрометрического усилителя - формирование и усиление сигналов, поступающих от предварительного, и представление их в форме, удобной для дальнейшей обработки регистрирующими устройствами. Однако в высококачественных спектрометрах к аналоговой обработке спектрометрической информации предъявляются жесткие требования, вынуждающие включать в состав современных спектрометрических усилителей следующие основные устройства: 1) линейный усилитель, 2) спектрометрический формирователь, 3) устройство стабилизации исходного уровня, 4) режектор наложений, 5) устройство автоматической установки порога временной привязки (измеритель уровня шума), 6) схемы измерения статистической нагрузки на входе и выходе усилителя и формирования сигналов мертвого времени.

Важный узел усилителя - спектрометрический формирователь, предназначенный для оптимизации отношения сигнал - шум и локализации во времени спектрометрических импульсов.

В большинстве промышленных спектрометрических усилителей используются времяинвариантные формирователи, построенные на основе операционных усилителей. При относительной простоте и отработанности схемного решения они обеспечивают достаточно высокие спектрометрические характеристики. Существенное повышение быстродействия системы может быть достигнуто при переходе к времявариантным формирователям. При сохранении высокого энергетического разрешения они позволяют значительно уменьшить длительность импульса на выходе.

Современные усилители снабжаются системой стабилизации, позволяющей устранить смещение нулевого уровня при изменении загрузки, а также температурные дрейфы напряжения на выходе усилительных секций. Составной частью спектрометрического тракта является режектор наложений - устройство, которое определяет факт наложения сигналов и блокирует регистрацию искаженного сигнала. Режекция искаженных наложениями импульсов в основном определяет мертвое время систем, используемых для рентгенорадиометрического анализа. При проведении количественного анализа необходимо вводить поправку на "мертвое время", т.е. осуществлять регистрацию по "живому" времени.

Наличие в структурной схеме радиометра-спектрометра многоканального амплитудного анализатора позволяет реализовать такое преимущество РРА как анализ всего спектра или его отдельных участков одновременно. Его задача - амплитудная селекция импульсов, поступающих с усилителя и накопление информации о числе импульсов, имеющих данную амплитуду.

Основной узел анализатора - амплитудно-цифровой преобразователь (АЦП), осуществляющий преобразование амплитуды импульсов в цифровой код. В анализаторах число каналов составляет от 1024 до 8192, а тактовая частота достигает 100-150 МГц; это обеспечивает максимальное время преобразования 10 мкс при числе каналов 1000.

Для многоэлементного анализа широко применяются персональные компьютеры. Встраивая плату АЦП в ЭВМ, можно создать устройство обработки и хранения данных на базе ЭВМ.

## **2.5. Анализ порошковых проб**

Пробы горных пород и руд поступают в лабораторию в виде порошка, состоящего из частиц одного, чаще нескольких минералов. Обычно их вес 1-10 г. Необходимо, чтобы отобранная применительно к конкретной методике анализа навеска отражала состав всей исходной пробы (была представительной), для чего должна быть правильно составлена схема ее обработки (этапы квартования и измельчения).

Для рентгенорадиометрического метода наиболее информативен анализ проб в насыщенных слоях. Величину навески для него можно рассчитать из условия насыщения:

$$m > \frac{4,61}{\mu'}. \quad (2.42)$$

Правила пробоотбора обычно устанавливаются после изучения свойств анализируемых объектов. Если такой информации нет или она недостаточна, можно

рекомендовать практический способ оценки представительности. Сравниваются результаты измерений нескольких навесок одной пробы (количество определяется свойствами изучаемого объекта), которые не должны расходиться между собой.

Если размеры эффективно излучающего слоя анализируемого материала не обеспечивают требуемой погрешности определения, радикальным средством снижения этой погрешности служит уменьшение размеров частиц пробы путем доизмельчения.

При регистрации аналитических линий с  $E > 20-25$  кэВ гомогенизация обычно достигается при истирании до крупности 200 меш (0,074 мм), с  $E < 20-25$  кэВ – 300 меш (0,044 мм), особенно в том случае, когда определяются микроэлементы, достаточно равномерно распределяющие в кристаллической решетке всех минералов. Осложнения возникают, если определяемый элемент сконцентрирован в зернах одного или нескольких минералов, отличающихся по составу от других минералов. В этом случае проба будет гомогенной, если размер всех зерен  $d$  удовлетворяет критерию "тонкого" слоя, т.е. когда слой в одно зерно поглощает не более 0.01 интенсивности аналитической линии.

Критерий гомогенизации при растирании:

$$d \leq \frac{0,01}{\mu'_i \rho}, \quad (2.43)$$

где  $\mu'_i$  - приведенный массовый коэффициент ослабления  $i$ -линии в минерале,  $\rho$  - плотность минерала, содержащего определяемый элемент.

По этому критерию в некоторых случаях размер зерен пробы не должен превышать нескольких микрон. Для такого измельчения в пробу добавляют жидкости, интенсифицирующие измельчение (вода, спирт, жидкое стекло), а время истирания увеличивается до 10-20 мин. Истирание может быть и таким, как рекомендовано выше (200-300 меш), если в качестве образцов сравнения используются порошковые препараты с таким же, как и у пробы, минералогическим составом и истертым до той же крупности, что и анализируемые пробы. При этом влияние гетерогенности пробы на интенсивность флуоресценции не исключается, но автоматически учитывается при расчете содержания определяемого элемента. В некоторых случаях уменьшить влияние гетерогенности можно путем увеличения энергии источника. Например, для Nb при замене источника  $^{109}\text{Cd}$  на  $^{241}\text{Am}$  и для Sn с  $^{241}\text{Am}$  - на  $^{57}\text{Co}$  критерий гомогенизации может увеличиться в несколько раз. Конечно, при этом ухудшается предел обнаружения. Этот прием может быть использован и при оценке достаточности измельчения пробы.

Универсальный способ гомогенизации порошковых проб - их переводение в твердый раствор путем сплавления с флюсом, чаще всего боратами лития. При этом необходимо учитывать потери летучих компонентов ( $\text{CO}_2$ , органические вещества и др.).

Навеска пробы и способ подготовки ее к анализу зависят от применяемой методики измерений.

Для измерений в тонких слоях от пробы отбирается малая навеска (10-30 мг), и на основе ацетона из нее приготавливается суспензия, из которой анализируемый материал осаждается на фильтровальную бумагу. После испарения ацетона и закрепления порошка спиртовым раствором клея бумага служит излучателем. Тонкие слои проб в виде таблеток готовят из смеси исследуемого и связующего вещества, взятых в определенной весовой пропорции. В качестве связующего вещества

используются парафин, борная кислота и другие вещества. Тщательно перемешанную смесь прессуют в пресс-форме под давлением 0,1-0,6 т/см<sup>2</sup>.

Аналогично готовят пробы в виде таблеток для анализа в промежуточных слоях пробы. В качестве связующего вещества обычно применяется полистирол.

При добавке связующих веществ ухудшается предел обнаружения из-за повышения фона вследствие высокого коэффициента некогерентного рассеяния связующих материалов и из-за поглощения в них характеристического излучения.

При измерении в насыщенном слое пробу насыпают в тарелочки или стаканчики с тонким, чаще всего сменным дном. Стаканчики изготавливают из легких материалов (плексиглас или др.), в качестве сменного дна используют как можно более тонкую лавсановую или майларовую пленки.

При выборе детектора основными критериями являются эффективность регистрации и предел обнаружения. Эффективность регистрации зависит от типа детектора, толщины входного бериллиевого окна, площади детектора. Предел обнаружения зависит от тех же параметров и энергетического разрешения детектора.

В табл. 2.9 приведены величины ослабления бериллием некоторых линий характеристического излучения. Практически для элементов с  $Z$  более 25 изменение толщины бериллия от 10 до 100 мкм незначительно, для элементов с  $Z$  от 19 до 25 толщина бериллия не должна превышать 30 мкм, для более легких элементов желательно использовать детекторы с бериллиевым окном толщиной 7-10 мкм.

Таблица 2.9

**Ослабление (К) бериллием линий характеристического излучения**

| Толщина<br>Ве, мкм | К            |             |             |              |
|--------------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
|                    | Si(1,74 кэВ) | K(3,13 кэВ) | Mn(5,9 кэВ) | Ge(9,89 кэВ) |
| 10                 | 1,23         | 1,029       | 1,001       | 1,001        |
| 30                 | 1,86         | 1,088       | 1,015       | 1,004        |
| 100                | 7,85         | 1,32        | 1,05        | 1,01         |

Эффективность регистрации Si(Li), Ge(Li) или Ge детекторов приведена в табл. (2.10). При регистрации мягкого излучения (< 10 кэВ) их эффективность одинакова, однако для энергии более 30 кэВ эффективность германиевых детекторов выше. В точке К-края поглощения германия эффективность германиевых детекторов резко падает (25%) и затем плавно поднимается до 100%.

Возбуждение в самих детекторах характеристического излучения материала и вероятность их выхода из детектора приводит к появлению в исследуемом спектре пиков "вылета", энергии которых отстоят от энергии исследуемых линий на 1,74 кэВ для Si(Li) детектора и на 9,87 кэВ - для Ge. Для Si(Li) детектора вероятность выхода невелика (менее 1%) для линий с  $E > 3$  кэВ, для меньших энергий - от 1 до 2%. Для Ge детекторов вероятность выхода значительно выше и изменяется от 16 до 4% при энергиях более 11,1 кэВ и выше.

Таблица 2.10

**Эффективность регистрации излучения (%) ППД**

| Тип детектора | Энергия фотонов (кэВ) |    |     |    |     |     |    |
|---------------|-----------------------|----|-----|----|-----|-----|----|
|               | 100                   | 70 | 50  | 30 | 20  | 10  | 5  |
| Ge            | 68                    | 96 | 100 | 95 | 85  | 100 | 88 |
| Si(Li)        | 2                     | 6  | 11  | 50 | 100 | 100 | 95 |

Исходя из значений эффективности, вероятности пиков вылета при регистрации излучений с энергиями менее 11 кэВ можно применять и те и другие виды детекторов, в интервале до 30 кэВ предпочтительнее использовать Si(Li) детекторы, для более жестких линий – германиевые.

Полупроводниковые детекторы выпускаются с различной эффективной площадью кристалла: от 10 до 200 мм<sup>2</sup>. Известно, что с увеличением площади детектора его энергетическое разрешение ухудшается, но счет в пике полного поглощения увеличивается, т.е. условия выделения аналитического сигнала ухудшаются, а статистический предел обнаружения снижается.

Выбор энергии и активности источника первичного излучения определяется характером решаемой аналитической задачи, выбранной геометрической схемой возбуждения и регистрации характеристического излучения, типом детектора. Особое внимание при выборе источника надо уделять присутствию в самих источниках и в примесных изотопах мешающих высокоэнергетических линий, которые могут вызвать повышение фона в области регистрируемого характеристического излучения из-за:

а) вылета комптоновских фотонов из детектора с энергией края комптоновского спектра

$$E_{гр} = \frac{E_{\gamma}}{1 + \frac{511}{2E_{\gamma}}}, \quad (2.44)$$

б) возбуждения высокоэнергетическими линиями характеристического излучения материала защиты, свободного попадания этого излучения на края детектора и повышения интенсивности низкоэнергетического хвоста.

Наличие этих линий нужно учитывать и при расчете защиты детектора.

Выбор оптимальной геометрической схемы достигается созданием наиболее компактной геометрии источник-образец-детектор при выполнении необходимых требований к защите детектора от излучения источника. Важен выбор материала защиты, характеристическое излучение которого может попасть в регистрируемую часть спектра и ухудшить порог обнаружения определяемых элементов. На рис. 2.4 приведена традиционная схема возбуждения и регистрации с углом падения первичного излучения на пробу 45° и углом рассеяния 135°. При всех рассматриваемых вариантах геометрии величина защиты остается неизменной, и можно варьировать расстояниями источник-проба и проба-детектор. В качестве наиболее эффективно поглощающих материалов защиты для анализа с источниками <sup>109</sup>Cd рекомендуются металлический кадмий или олово, для <sup>241</sup>Am - металлический свинец или вольфрам, для <sup>57</sup>Co - металлический свинец, экранированный кадмием, для <sup>238</sup>Pu и <sup>55</sup>Fe - металлический свинец. Экранирование свинца кадмием при анализе с <sup>57</sup>Co вызвано необходимостью уменьшения интенсивности характеристического излучения Pb, попадающего на детектор. Важную роль играет чистота материала защиты. Так, при определении низких содержаний Sn, Cs с источником <sup>241</sup>Am защиту из свинца приходится экранировать вольфрамом или применять коллиматор из вольфрама либо из его сплавов, так как в свинце есть примеси сурьмы.

Улучшить геометрическую эффективность системы и пределы обнаружения элементов можно путем уменьшения расстояний источник - проба и проба-детектор. На рис. 2.5 показана так называемая "боковая" геометрия, где первичное излучение падает на боковую поверхность пробы, а рентгеновская флуоресценция

регистрируется со стороны нижней необлучаемой поверхности пробы. В этой геометрии вышеупомянутые расстояния значительно уменьшены. Выражение для рентгеновской флуоресценции при таком способе возбуждения имеет вид:

$$I = CI_1 K_1 \omega \frac{S_q - 1}{S_q} \tau P \frac{2R}{\mu_1 \mu_2 \rho} \Phi(R) (1 - \exp(-\mu_2 m)), \quad (2.45)$$

$$\Phi(R) = 1 - \frac{\int_0^R \exp(-2\mu'_1 \sqrt{R^2 - Z^2}) dZ}{R}, \quad (2.46)$$

где  $\rho$  - плотность пробы,

$R$  - радиус пробы,

$\mu_1, \mu_2$  - линейные коэффициенты ослабления первичного и вторичного излучения в пробе.

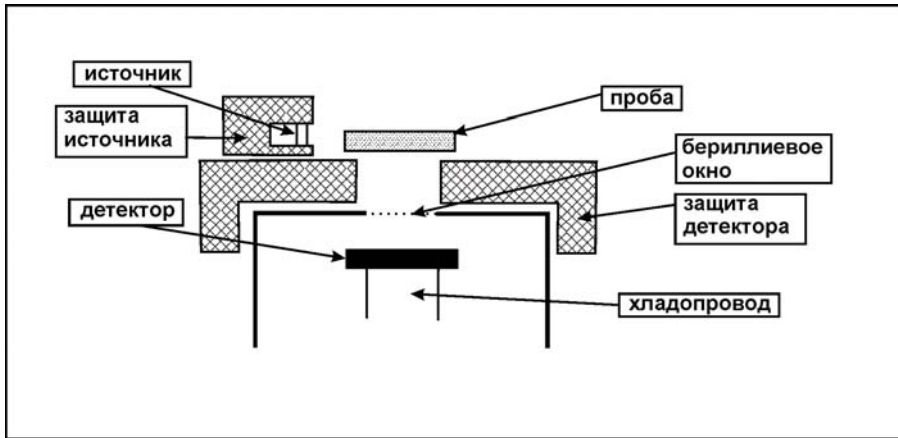


Рис. 2.5. «Боковая» схема блока возбуждения

Заменив цилиндрическую форму пробы на форму прямоугольного параллелепипеда с такой же высотой ( $h$ ) и равными ребрами основания ( $L$ ), можно получить более удобную форму выражения

$$I = \frac{CKLh}{\mu_1 \mu_2 m_{np}} (1 - \exp(-\frac{\mu_1 m_{np} L}{h})) (1 - \exp(-\mu_2 m_{np})), \quad (2.47)$$

где  $K$  - величина постоянная,

$$K = K_1 I_1 \omega \frac{S_q - 1}{S_q} \tau,$$

$L$  определяется из выражения:

$$L(1 - \exp(-\frac{\mu_1 P}{Lh})) = 2R\Phi(R). \quad (2.48)$$

Пределы обнаружения элементов от  $Ag$  до  $W$  с использованием «боковой» геометрии значительно ниже по сравнению с традиционной при уменьшении навески пробы в 10 раз (от 5 до 0,5 г), а по сравнению с такой же навеской - на порядок. При угле рассеяния первичного излучения на пробе  $90^\circ$  интенсивность неко-

герентно рассеянного излучения минимальна, а энергия максимальна (если не принимать во внимание вариант геометрии "на прохождение").

Относительно низкие пределы обнаружения и небольшая навеска пробы (0,25-0,5 г) позволяют использовать этот вариант рентгенорадиометрического анализа в сочетании с предварительной химической подготовкой.

Совместить низкие пределы обнаружения с расширением верхней границы интервала определяемых содержаний возможно в так называемой "скользящей" геометрии. В этой геометрии первичное излучение падает на пробу под углом 5-20°, что позволяет сохранить почти все преимущества "боковой" геометрии.

Источники при этом расположены так, что исключается попадание на детектор рассеянного на элементах конструкции первичного излучения. Кроме того, эта конструкция естественно коллимирует поток первичных фотонов, понижая импульсные загрузки системы. Все это позволяет резко понизить фон и повысить контрастность.

В сопоставимой навеске пробы (5 г) при одинаковой активности источников ( $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ) для всех элементов, начиная с Fe, предел обнаружения в "скользящей" геометрии ниже, чем в "традиционной". При малых углах падения первичного излучения на пробу интенсивности линий и пределы обнаружения элементов, далеко отстоящих по энергиям характеристического излучения, менее отличаются между собой, чем в "традиционной" и "боковой" геометриях.

Представляет интерес использование кольцевых источников  $^{109}\text{Cd}$  и  $^{57}\text{Co}$  с внутренним диаметром 20 мм, активностью 50 мКи.

Критериями для выбора оптимальной методики анализа служат диапазон энергий основных аналитических линий элементов, интервалы определяемых содержаний, требуемая точность анализа, элементный и минералогический состав исследуемых проб, энергетическое разрешение анализирующей аппаратуры и ее загрузочные характеристики.

От выбранной методики анализа зависит толщина слоя исследуемой пробы (исходная навеска), способы учета влияния вещественного состава проб и выделения аналитической линии элемента на фоне мешающих излучений.

Содержание элементов с энергиями фотонов характеристического излучения больше 20-25 кэВ при возбуждении их излучением с энергией более 50 кэВ обычно определяют, используя методики анализа в тонких или промежуточных слоях, так как для обеспечения условия насыщения требуется большая навеска пробы.

При определении элементов с энергией фотонов характеристического излучения меньше 20-25 кэВ и возбуждении их излучением с энергией менее 50 кэВ применяют методики измерений в насыщенных или промежуточных слоях пробы.

Одна из основных методик анализа проб в насыщенных слоях - методика с учетом состава по некогерентно рассеянному излучению.

Содержание элементов с небольшой энергией фотонов характеристического излучения при возбуждении излучением с энергией менее 10-15 кэВ определяют по методике измерений в насыщенных слоях проб.

Для учета влияний вещественного состава проб можно использовать способ внутреннего стандарта. В некоторых случаях, когда различия абсорбционных характеристик исследуемых проб в основном обусловлены изменением содержаний определяемых элементов, влияние состава проб можно учитывать способом альфа-коррекции.

При определении содержаний элементов в широком диапазоне энергий аналитических линий применяют источники с разной энергией фотонов; данные об элементном составе пробы и ее абсорбционных характеристиках, полученные при обработке результатов измерений для одной группы элементов, могут быть использованы для учета влияний состава пробы при расчете содержаний элементов другой группы, возбуждаемых излучением с меньшей (или большей) энергией фотонов.

Перед проведением измерений проводят энергетическую градуировку спектрометра, для чего определяют положение фотопиков линий характеристического излучения и рассеянного на пробе излучения по спектрам нескольких элементов, перекрывающим весь интересующий интервал.

Оптимальную ширину окна выбирают, исходя из условия получения минимальной статистической погрешности анализа. Обычно близкой к оптимальной оказывается ширина окна, равная значению энергетического разрешения спектрометра в области аналитической линии определяемого элемента. В зависимости от состава исследуемых проб, применяемой методики измерений и других факторов оптимальная ширина окна для каждого из определяемых элементов может быть различна. Поэтому на практике ширину окна выбирают экспериментально.

Время набора информации при анализе зависит от конкретных условий и составляет 60-600 сек. Снижение предела обнаружения и улучшение статистической точности анализа за счет увеличения времени анализа имеет ограничения из-за возрастания влияния инструментальной погрешности. Если статистическая погрешность измерений значима в сравнении с  $\sigma_{ст} > 1/3\sigma_{общ}$ , то увеличение экспозиции  $t$  в  $K$  раз уменьшает погрешность измерений в  $\sqrt{K}$  раз.

Результаты измерения обрабатывают в соответствии с выбранной методикой анализа на ЭВМ.

При многократной регистрации определенного участка рентгеновского спектра от одной пробы число импульсов  $N$ , сосчитанное за равное время  $t$ , не будет одинаковым даже при идеальной стабильности всех параметров спектрометра. Это связано с вероятностным характером процессов, происходящих в источнике первичного излучения, пробе и детекторе, приводящих к возникновению импульсов на выходе анализатора. Число сосчитанных импульсов подчиняется закону Пуассона распределения случайных величин, в соответствии с которым измеряемая величина  $N$  имеет среднее квадратичное отклонение от среднего (истинного) значения, равное

$$\sigma_N = \sqrt{N_{ист}} \approx \sqrt{N}. \quad (2.49)$$

Абсолютная ( $\sigma_{ci}$ ) и относительная  $\sigma_r$  случайные погрешности анализа, обусловленные статистикой измеряемых скоростей счета, всегда могут быть найдены по известной аналитической зависимости  $C_i = f(N_1, N_2, \dots, N_n)$  из выражения:

$$\sigma_{c_i} = \sqrt{\sum_j \left( \frac{\partial C_i}{\partial N_j} \right)^2 N_j}, \quad \sigma_r = \frac{\sqrt{\sum_j \left( \frac{\partial C_i}{\partial N_j} \right)^2 N_j}}{C_j} \quad (2.50)$$

Для определения возможностей анализа необходимо знать минимальное содержание элемента  $A$ , присутствие которого может быть достоверно установлено в пробе.

Обычно за предел обнаружения принимают утроенную среднюю квадратическую погрешность определения малого содержания определяемого элемента,



статистическая флюктуация сигнала которого имеет примерно то же значение, что и фона.

Другими источниками погрешностей служат аппаратурная ошибка, связанная с нестабильностью работы аппаратуры, просчетом импульсов при высоких нагрузках, а также невоспроизводимость пробоподготовки и положения пробы при измерении. Последняя погрешность наиболее значительна при измерениях в тонких слоях.

Зависимость интенсивности аналитических линий от степени измельчения проб более существенна при определении элементов с относительно небольшими энергиями фотонов характеристического излучения. Увеличение крупности зерен исследуемой пробы в большинстве случаев влечет за собой уменьшение интенсивности аналитической линии и занижение результатов определений.

На правильность определений влияют методические погрешности, обусловленные неточным учетом матричных влияний и вкладов мешающих излучений в измеряемые скорости счета. Правильность характеризует отклонение среднего результата от надежно установленного (истинного) содержания элемента в пробе и отражает близость к нулю систематических погрешностей.

Наиболее надежный способ выявления систематических погрешностей состоит в оценке результатов определений элемента в представительном наборе стандартных образцов состава. Другой способ - сравнение с результатами определений, выполненных контрольными методами.

## **2.6. Анализ растворов**

Анализ растворов имеет ряд особенностей, влияющих на выбор конкретных уравнений расчета содержаний определяемых элементов и методических приемов обработки полученных результатов измерений.

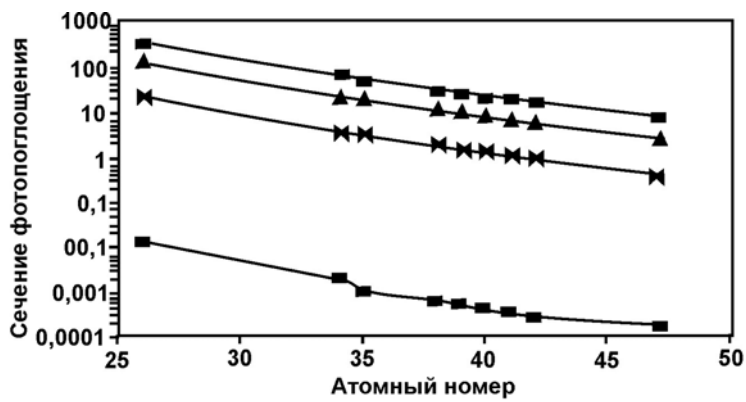
Повышенное содержание в растворах водорода приводит к относительному повышению чувствительности анализа, но вместе с тем - к более контрастному проявлению матричных эффектов, по сравнению с твердыми пробами.

На рис. 2.6 приведены зависимости фотонных коэффициентов поглощения рентгеновского излучения: сечения фотоэлектрического поглощения – а, сечения некогерентного рассеяния – б, сечения когерентного рассеяния – в от атомного номера взаимодействующих элементов для водорода, кислорода, кремния, кальция, иллюстрирующие аномальное положение водорода как объекта взаимодействия с рентгеновским излучением.

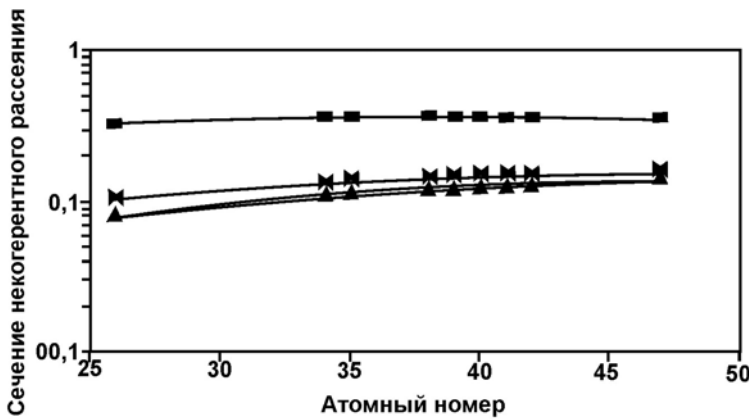
Низкое сечение фотоэлектрического поглощения рентгеновского излучения в водороде приводит к относительному повышению интенсивности аналитических линий определяемых элементов в водородсодержащих матрицах.

На рис. 2.7 приведены зависимости теоретических интенсивностей характеристического излучения железа (см. рис. 2.6а), селена (см. рис. 2.6б), урана (см. рис. 2.6в) от их содержания в различных матрицах. Расчет теоретических интенсивностей проводился при возбуждении проб радионуклидным источником кадмий-109 в традиционной геометрии измерений при поверхностной плотности анализируемых проб  $0,236 \text{ г/см}^2$ .

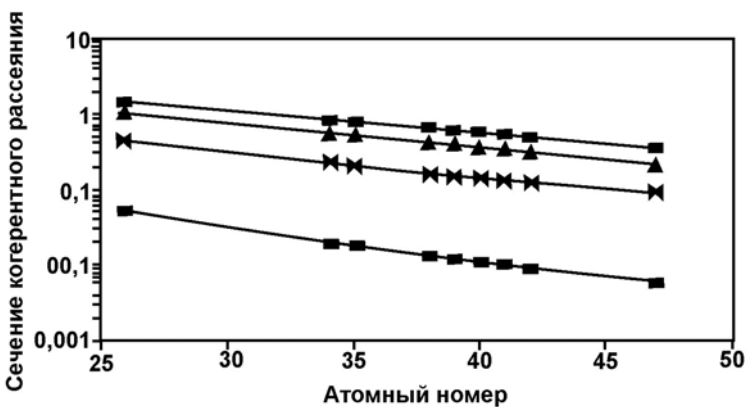
Рассмотрение влияния матричных эффектов при анализе жидких проб указывает на необходимость учета эффектов матричного поглощения и избирательного возбуждения на относительно низких уровнях содержаний определяемых и мешающих элементов ( $n \cdot 10^{-3}$ -n%).



(a)  H  O  S  Ca

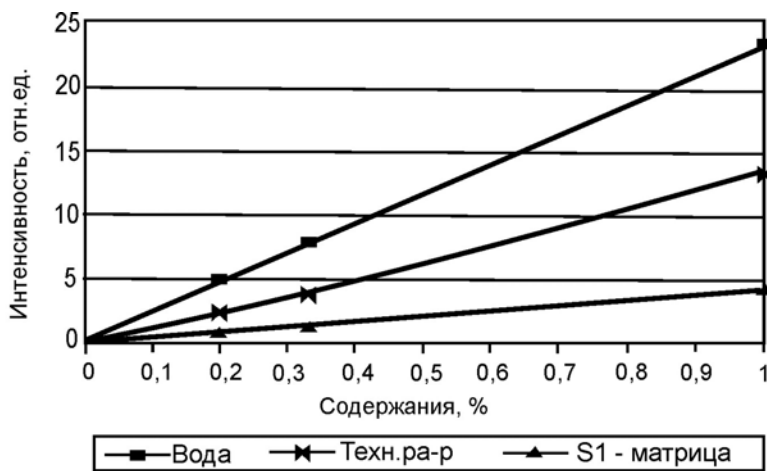


(б)  H  O  S  Ca

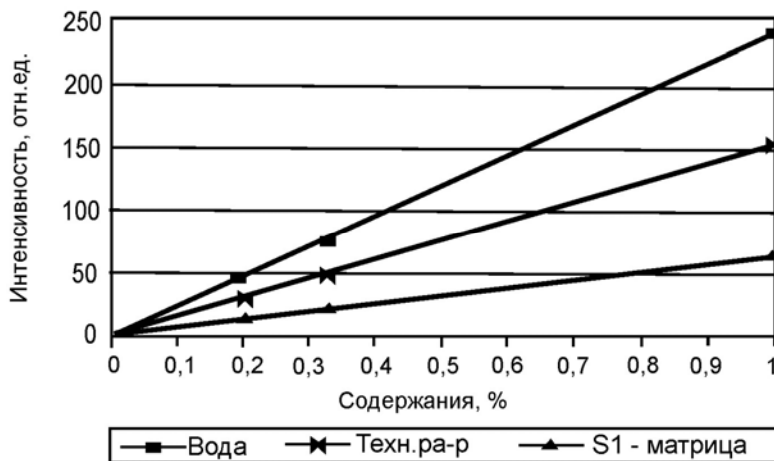


(в)  H  O  S  Ca

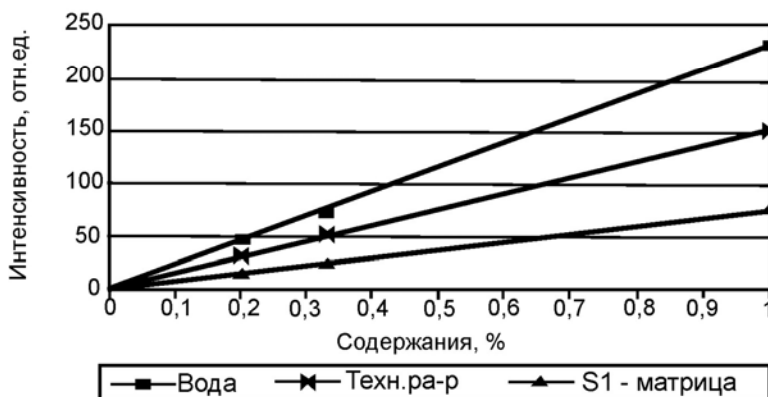
Рис. 2.6. Зависимости фотонных коэффициентов



а) Fe



б) Se



в) U

Рис. 2.7. Зависимости интенсивностей характеристического излучения Fe, Se и U от содержания в матрицах

Большой интерес вызывает разработка методических приемов по анализу технологических растворов, получаемых либо при отработке месторождений способом подземного выщелачивания (в дальнейшем растворы подземного выщелачивания), либо при химико-металлургическом переделе руд (в дальнейшем технологические растворы и сточные воды промышленных предприятий). При этом элементный и солевой состав растворов, их кислотность изменяются в широких пределах.

При выборе способа учета влияния состава проб в связи с разнообразием элементного, солевого и кислотного состава растворов подземного выщелачивания и технологических растворов исключена возможность применения для градуировки аппаратуры идентичных по составу с исследуемыми пробами стандартных растворов.

При проведении анализа в промежуточных слоях проб возможно применение для расчета содержаний определяемых элементов как регрессионных уравнений, так и способов учета влияния состава пробы, основанных на дополнительном определении абсорбционных характеристик пробы.

Хорошие результаты дает способ внутреннего стандарта, позволяющий наиболее полно учесть матричные эффекты. Применительно к растворам он прост в исполнении и не требует длительной пробоподготовки. Элемент-стандарт выбирается исходя из химических свойств элементов, возможности их присутствия в объекте анализа, кислотности растворов, их солевого состава. Атомные свойства элемента-стандарта влияют на точность учета матричных эффектов, т.е. на точность определения.

Для анализа технологических растворов разработан блок возбуждения и детектирования, важным узлом которого является система контроля сохранности лавсановой пленки, отделяющей кювету с агрессивным анализируемым раствором от бериллиевого окна полупроводникового детектора.

Система работает следующим образом:

- обычно применяемый блок возбуждения и детектирования дополнен газопроводом, соединенным с источником газа, и прижимным кольцом-держателем с лавсановой пленкой, отделяющей внутреннее пространство блока и предохраняющей бериллиевое окно детектора от повреждений,

- газ (например, гелий) проходит по газопроводу через барботер, контролирующий расход газа, заполняет внутреннее пространство блока и выходит из него через второй барботер, контролирующий расход выходящего газа.

На рис. 2.8 показана схема блока детектирования для анализа технологических растворов в обычной геометрии измерений ( $\varphi = 45^\circ$ ,  $\psi = 500$ ).

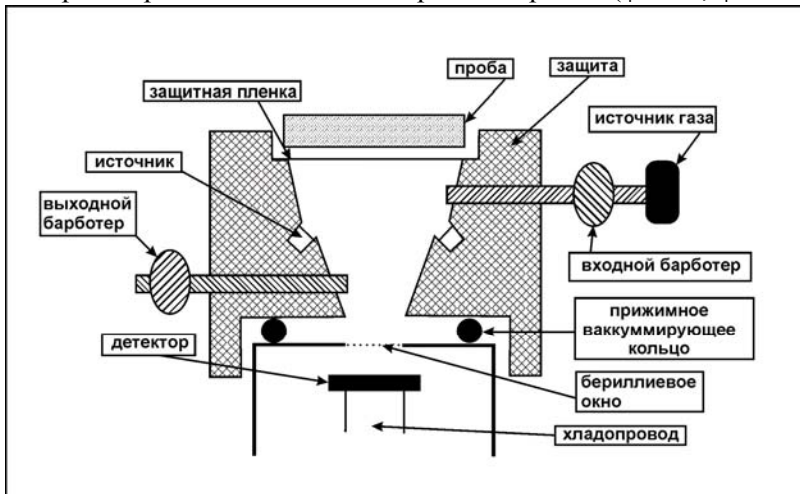


Рис. 2.8. Схема блока детектирования для анализа агрессивных сред

## 2.7. Обработка результатов измерений

Обработка результатов измерений предназначена, в первую очередь, для определения интенсивности аналитических линий в аппаратном спектре. Интенсивность аналитической линии обычно определяют как суммарное число импульсов, зарегистрированных за определенное время, в участке спектра, соответствующем аналитической линии элемента. Однако в силу физических процессов взаимодействия излучения с веществом и конечной разрешающей способности спектрометрической аппаратуры определение интенсивности линий в спектре осложнено наличием фоновой подставки и наложением линий с близкими энергиями. Характерно также аппаратное искажение спектра регистрируемого излучения, вызываемое пиками "вылета", "удвоения" и другими причинами.

Можно выделить два подхода к задаче определения интенсивности. Первый - метод коэффициентов наложений, реализуемый, как правило, на аппаратуре с ограниченным количеством спектрометрических каналов и соответственно ограниченной информацией о спектре регистрируемого излучения. Второй подход основан на использовании информации о полном спектральном распределении, полученной на многоканальных амплитудных анализаторах, и на обработке этой информации современными вычислительными методами.

В этом разделе рассматривается задача определения интенсивности линии в спектре флуоресцентного излучения, зарегистрированного на многоканальном анализаторе, обсуждаются возникающие проблемы и даются некоторые методы их решения.

### 2.7.1. Математические модели спектра

Математически под спектром понимают функцию, описывающую зависимость некоторой величины, например, числа квантов от энергии или длины волны. Речь пойдет о рентгеновских или гамма-спектрах излучения.

Спектр представляет собой неотрицательную целую или вещественную функцию  $F(X)$ , где аргумент  $X$  соответствует изменению энергии или длины волны. Функция  $F(X)$  включает:

- гладкую базовую компоненту  $V(X)$ , проявляющуюся на значительной части спектра в виде фона,
- совокупность  $f(X)$  локальных пикообразных функций, характеризующая процессы резонансного типа.

Таким образом, спектральную кривую можно рассматривать как сумму фоновой и пикообразной составляющих

$$F(x)=f(x)+V(x) \quad (2.51)$$

Исследуемые величины носят стохастический характер, обусловленный как вероятностной природой микромира, так и ошибками измерений при регистрации. Поэтому в спектрометрических методах учитывается наличие в модели шумовой компоненты, проявляющейся в случайном разбросе данных вблизи "идеальной" спектральной кривой.

Можно использовать самые разнообразные математические средства для описания спектральных кривых. Остановимся на некоторых.

Предположим, что пикообразные функции имеют одинаковую форму и представляются некоторой функцией  $Y(X)$ . Каждый пик можно характеризовать тремя параметрами высотой пика (амплитудой)  $a$ , шириной пика (например, шири-

ной на полувысоте)  $b$  и координатой максимума пика  $c$ , т.е.  $Y(X)+Y([a, b, c])$ . Таким образом, рассматриваемая совокупность пиков представляется в виде суммы

$$f(x) = \sum_{j=1}^m Y(x, ja(j), b(j), c(j)) \quad (2.52)$$

где  $m$  - количество пиков в спектре.

Применение вычислительной техники в обработке спектрометрической информации связано с дискретным представлением спектров, когда исследуемая спектральная зависимость определяется на конечном множестве точек  $\{X(i), i=1...N\}$ , где  $N$  - число каналов спектрометра.

Ошибки измерений, а также случайный характер измеряемых величин приводят к тому, что регистрируемый спектр представляет собой некоторую многомерную случайную величину  $\{S(i), i=1...N\}$ , для которой вектор  $\{F(i)=F(X(i)), i=1...N\}$  является математическим ожиданием (т.е. средним по многократным регистрациям одного и того же спектра). Обычно  $\{S(i)\}$  можно рассматривать как величину со статистическими независимыми компонентами (случайные флюктуации в соседних точках никак не связаны).

В спектрометрических измерениях (при регистрации квантов излучения, элементарных частиц и т.п.) случайная величина  $S(i)$  подчиняется закону Пуассона с параметром  $F(i)$ . Как известно, при больших значениях параметра  $F(i)$  (практически достаточно  $F(i) > 20$ ) распределение Пуассона близко к нормальному с параметрами  $\{F(i), \sqrt{F(i)}\}$ . Поэтому при регистрации больших интенсивностей для описания и моделирования случайных флюктуаций может использоваться стандартное нормальное распределение

$$S(i)=F(i)+ \sqrt{F(i)} \cdot g,$$

где  $g$  - стандартная нормальная величина с параметрами  $(0,1)$ .

Таким образом, математическая модель спектра, используемая в большинстве программ обработки, может быть представлена как:

$$F(X)=f(X)+B(X)+n(X), \quad (2.53)$$

где аргумент  $X$  - энергия (или канал спектрометра),

$f(X)$ -совокупность локальных пикообразных функций (одиночных линий спектра или, другими словами, нестационарностей),

$B(X)$  -гладкая базовая компонента (фон),

$n(X)$  - шумовая компонента: случайная величина, распределенная, например, по нормальному закону с нулевым математическим ожиданием и известной дисперсией.

Для аппроксимации аппаратурной формой одиночной линии применяются различные математические модели. Наиболее полная может быть записана в следующем виде:

$$Y(x,j)=F1(x,j)+F2(x,j)+F3(x,j)+F4(x,j) \quad (2.54)$$

$$\text{где } F1(x, j) = \frac{a1(j)}{b(j)\sqrt{2\Pi}} \exp\left(-\left(\frac{x - c(j)}{b(j)\sqrt{2}}\right)^2\right) \quad (2.55)$$

- гауссовая функция с параметрами:  $v(i)$  - ширина на половине высоты,  $c(j)$  - положение максимума,  $a1(j)$  – интенсивность,

$$F2(x, j) = \frac{a2(j)}{2d(j)} \exp\left(\frac{x - c(j)}{d(j)}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x - c(j)}{b(j)\sqrt{2}} + \frac{b(j)}{d(j)\sqrt{2}}\right) \cdot \exp\left(\frac{2b(j)^2}{d(j)^2}\right) \quad (2.56)$$

- свертка экспоненты с гауссовой функцией,

$$F3(x, j) = \frac{a3(j)}{2} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x - c(j)}{b(j)\sqrt{2}}\right) / (2 \cdot c(j) - 1) \quad (2.57)$$

-свертка функции (функция ступеньки) и гауссовой функции,

$$F4(x, j) = \frac{a4(j)}{b(j)\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\left(\frac{x - c1(j)}{b(j)\sqrt{2}}\right)^2\right) \quad (2.58)$$

- гауссиан, смещенный от основного пика на постоянную величину:

$c1(j) = C(j) + \text{const}$ .

В формулах используются следующие параметры:  $d(j)$  - декремент затухания,  $a1(j)$ ,  $a2(j)$ ,  $a3(j)$ ,  $a4(j)$  - интенсивности функций соответственно  $F1()$ ,  $F2()$ ,  $F3$ ,  $F4$ ,  $j=1\dots m$ ,  $m$  - число пиков.

Функция  $\operatorname{erfc}(u)$  определяется через интервал вероятности  $\operatorname{erf}(u)$ :

$\operatorname{erfc}(u) = 1 - \operatorname{erf}(u)$ ,

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^u \exp(-t^2) dt \quad (2.59)$$

Функции  $F2(X_j)$  и  $F3(X_j)$  моделируют асимметричность пика полного поглощения, а  $F4(X_j)$  - образование пиков вылета, т.е. для  $\text{Si(Li)}$  - детектора  $\text{const} = -1,740$  кэВ.

Интенсивности функций  $F2$  -  $F3$  относительно основной функции  $F1$ , как правило, не превышают 1%, следовательно, в большинстве практических задач асимметрией можно пренебречь и в пределах допустимых погрешностей для рядового анализа пик описывать просто гауссианом. Интенсивность пиков вылета зависит от материала детектора и энергетического диапазона регистрируемого излучения (как известно, вероятность образования пиков вылета резко возрастает для энергий, близких к краю поглощения материала детектора).

Рассматривая математические модели, следует упомянуть и о другом подходе при обработке спектрометрических данных. В качестве эталонного в нем используется спектр моноэлемента, в котором выделяется наиболее информативная часть, т.е. энергетический диапазон, который содержит все наиболее существенные пики. При этом создается библиотека таких участков - "профилей", очищенных от фоновой компоненты. В дальнейшем спектр рассматривается как совокупность таких "профилей" с разной интенсивностью.

Такой подход обеспечивает хорошую аппроксимацию формы аппаратного спектра благодаря реальной форме пика и за счет учета всех спектральных линий элемента. Однако, если при анализе неизвестной пробы существенно изменяются условия регистрации излучения (ухудшение разрешения, смещения центров пиков, увеличение вероятности образования пиков удвоения) или в силу матричных эффектов изменяются взаимоотношения интенсивностей линий использование эталонных спектров может приводить к существенным погрешностям.

### 2.7.2. Основные задачи обработки спектров и этапы решения

Задача обработки результатов наблюдений в спектрометрии сводится к определению характеристик пиков спектральной кривой  $F(X)$ . К основным параметрам, характеризующим спектр, относят число пиков, их положение, интенсивности и ширина пиков на половине высоты (ПШПВ). За положение пика часто принимают положение его центра тяжести, за интенсивность - площадь под пиком, а ширину вычисляют через второй центральный момент. Определение характеристик пиков осложняется наличием фоновой компоненты, перекрытием пиков, т.е. наличием в спектре мультиплетов и влиянием шумовой компоненты (случайным разбросом данных в каналах спектрометра). Для решения задачи на предварительных этапах требуется выделить информативные участки спектра (локализовать пики), устранить фоновую компоненту, разделить мультиплеты на синглеты (одиночные пики). Перечисленные задачи относятся к классу математически некорректных и для их решения требуется априорная дополнительная информация, а также определенный опыт спектрометриста.

**Калибровка спектра.** В качестве априорной дополнительной информации используют результаты калибровки по энергии и по форме синглета. Обычно ограничиваются линейными моделями зависимости центра реперного пика и квадрата ПШПВ от энергии линии

$$\begin{aligned} p_1 \cdot c(j) + p_2 & (=) e(j) \\ p_3 + p_4 \cdot e(j) & (=) b(j)^2 \\ j & = 1 \dots s, \end{aligned}$$

где  $p_1, p_2, p_3, p_4$  - калибровочные коэффициенты,  $e(j)$  - известные энергии реперных линий,  $c(j)$  и  $b(j)$  положения центров пиков и их ПШПВ в каналах,  $s$  - количество реперных линий. Знак (=) обозначает равенство левой и правой частей соотношений понимается в смысле метода наименьших квадратов (МНК). Этап калибровки предусматривает также и задачу определения центра пика и его ширину.

Рассмотрим следующую схему алгоритма калибровки по энергии и по форме линии.

Для калибровки по энергии используется следующая последовательность действий:

- на графике спектра отмечаются границы реперных пиков (одиночных линий),
- на этих сегментах рассчитываются центры пиков  $c(j)$ ,  $j=1 \dots s$ , например, методом моментов. Найденные положения выводятся на график спектра; пользователь может проконтролировать результаты вычислений и поправить положения центров реперных пиков,
- с помощью МНК вычисляют калибровочные константы  $p_1, p_2$  и погрешности их вычисления.

Калибровка по форме линий (ПШПВ) проводится в следующей последовательности:

- на сегментах локализации реперных пиков вычисляют значения функции спектра без фона  $F(i) - B(i)$ ,
- $b(j)$  (ПШПВ),  $j=1 \dots s$ , реперных пиков вычисляются методом моментов,
- с помощью МНК вычисляются калибровочные константы  $p_3, p_4$  и погрешности их определения.

К этапу калибровки также относят вычисление параметров функции "обратного" пересчета в энергетическую шкалу центров и ПШПВ линий, оцениваемых по



экспериментальному спектру. Этап калибровки иногда дополняется и процедурой калибровки по эффективности регистрации излучения.

Результаты этапа калибровки могут быть использованы не только при обработке спектров, но и для качественного анализа состава исследуемых проб.

**Автоматическая разметка спектра.** Разметка спектра предусматривает в первую очередь, выделение областей проявления полезного сигнала (резонансных нестационарных компонент как синглетов, так и мультиплетов) и областей проявления стационарной гладкой базовой компоненты (фон) с пропусками данных, в присутствии шума. При разработке методов автоматического поиска пиков в той или иной форме используют различия в поведении пика, представляющего собой быстро меняющуюся функцию, отличную от нуля в малой области, и фона, являющегося медленно меняющейся функцией.

Формализуем задачу: определить (по заданному на всей области измерений спектра  $F(X)$  спектру  $f(x)$ , без фона), области локализации нестационарностей, т.е. сегменты спектра, на которых проявлены совокупности пикообразных функций  $Y(x,j)$  - одиночных линий спектра:

$$f(x) = \sum_{j=1}^n \sum_{i_{(j)}=1}^{s(j)} Y(x, i(j)). \quad (2.60)$$

Практически истинная кривая  $f(x)$  неизвестна. При обработке известна лишь оценка спектра  $f(x)$  - спектр  $ff(x)$ , определяемый как  $ff(i) = F(i) - B(i)$ .

Тогда задача формулируется следующим образом:

- по экспериментальным данным  $F(i)$ ,  $B(i)$ ,  $i=1...m$ ,
- уровню шума  $\varepsilon$  (в единицах сигма - ошибок данных),
- "управляющему" коэффициенту рассогласования  $a \geq 0$  - "допустимого несогласования"  $F(X)$  и фона  $B(X)$ .

Требуется определить границы областей нестационарности и "фоновых" участков спектра. Точка  $x(i)$  измерения спектра  $ff(x)$  принадлежит области нестационарности, если выполняется неравенство

$$ff(i) > \varepsilon \sqrt{F(i) + \alpha B(i)} \quad (2.61)$$

Подобный подход часто используют для оценки положения центров пиков как областей их наибольших значений. Задача состоит в определении границ локализации центров пиков на выделенных в начале областях нестационарности.

Существуют и другие способы локализации пиков, например основанные на исследовании поведения производных от спектра, рассматриваемого как непрерывная функция от номера канала.

Опишем также метод локализации, известный как метод "плавающего" отрезка. В этом методе, исходя из допущения линейности фоновой компоненты на ограниченном участке спектра, сравнивается число отсчетов над некоторым отрезком, соединяющим две отстоящие на заданном расстоянии точки спектра (это расстояние определяется размером основания стандартного пика), и возможной статистической флуктуацией этой величины, обусловленной шумовой компонентой.

Сегмент спектра, где выполняется соотношение  $S1 > \varepsilon \sqrt{S2}$ , идентифицируется как пик. Здесь  $\varepsilon$  - параметр, аналогичный параметру ошибки, в вышеописанном варианте обычно равный 2-4, подбирается экспериментально,  $S1$  - число отсчетов над отрезком,  $S2$  - сумма под отрезком.

Метод "плавающего" отрезка подходит для случая малой статистики (менее 100 отсчетов в канале), при которой он имеет преимущества перед методами, использующими производные, в скорости обработки и надежности.

**Выделение фоновой компоненты.** Формально задача определяется следующим образом: по известным в каналах спектрометра значениям экспериментального спектра  $F(X)$ ,  $X=X(i)$ ,  $i=1...m$  и ошибкам измерения  $err(i)$ ,  $i=1...m$  находят приближение гладкой фоновой компоненты спектра.

Один из распространенных подходов к вычислению фона - описание его формы некоторой функцией, и вычисление ее абсолютных значений на экспериментальном спектре.

Так, в некоторых специальных случаях при возбуждении рентгеновской флуоресценции электронным пучком или рентгеновской трубкой форма фона, задаваемая специальной функцией, известна достаточно точно, и фон, таким образом, может быть вычтен из наблюдаемого спектра. В других случаях форма фона задается в виде полиномов 1-5 порядков. Для расчета фона используется множество точек, лежащих вне областей локализации пиков (в "чисто фоновых" точках). "Фоновые" сегменты спектра могут быть расположены далеко друг от друга, из-за наложения нескольких пиков качество аппроксимации фона на этой зоне нестационарности может значительно снижаться. Возможным решением задачи может быть включение "функции фона" с неизвестными значениями коэффициентов в общую модель спектра вместе с функцией, описывающей форму пиков, и в анализе этой модели по методу МНК:

$$\Phi(\alpha) = \sum_{x=X_{нач}}^{X_{кон}} \frac{1}{\sigma^2(x)} (F(x) - S(x, \alpha))^2, \quad (2.62)$$

где  $F(X)$  - наблюдаемый спектр,

$S(x, \alpha)$  - модельный спектр с вектором параметров  $\alpha$ .

В таком варианте функционал  $\Phi(\alpha)$ , минимизируемый в МНК, оказывается сложным и нелинейным по параметрам, к тому же весьма чувствительным к погрешностям, обусловленным шумовой компонентой. Таким образом, обработка столь комплексного функционала оказывается достаточно сложной вычислительной задачей.

Другой подход в построении фоновой компоненты спектра связан с использованием фильтрации. С помощью фильтрации можно не только сглаживать спектр, т.е. подавлять шумовую компоненту, но, исходя из модели фона и пиков, применять ее для подавления фона.

Математически фильтр определяется соотношением:

$$F'(i) = \frac{1}{2M+1} \sum_{j=i-M}^{j=i+M} F(i) - \frac{1}{2N} \times \left[ \sum_{j=i-M-N}^{j=1-M-1} F(i) + \sum_{j=i+M+1}^{j=i+M+N} F(i) \right], \quad (2.63)$$

где  $F'(i)$  - отфильтрованные значения спектра в канале, т.е. весовая функция определяется следующим образом:

$$h(I) = \begin{cases} \frac{1}{2M+1}, & \text{для } |i| \leq M \\ -\frac{1}{2N}, & \text{для } M < |i| \leq M+N \\ 0, & \text{для остальных точек} \end{cases} \quad (2.64)$$

Свертка с таким фильтром дает результат, аналогичный расчету второй производной, и, таким образом, удается практически полностью подавить фон, линейный на некотором ограниченном интервале.

Очевидный недостаток такого рода фильтров - их привязанность к определенной модели спектра, в частности, отклонения фона от линейной модели. Искривления или резкие перепады могут быть ошибочно идентифицированы как пики.

Другой способ фильтрации основан на применении непараметрических фильтров, учитывающих гладкость фоновой компоненты.

**Декомпозиция мультиплетов.** Декомпозиция мультиплетов, разложение пика на составляющие его синглеты - завершающий этап в обработке спектров.

Иногда используют и смешанные способы: выявление пиков и оценку их параметров проводят, исходя из гауссовой аппроксимации, а затем используют библиотеку эталонных профилей для моделирования спектра и оценки качества решения.

При использовании эталонных спектров предполагается, что значение в каждой точке экспериментального спектра является линейной комбинацией соответствующих точек в эталонном профиле от элементов, линии которых составляют мультиплет

$$S(i) = \sum_{j=1}^n \alpha_j Y_j(i), \quad (2.65)$$

где  $S(i)$  -  $i$ -тая точка воспроизводимого спектра,

$Y_j(i)$  -  $i$ -тая точка эталонного профиля от  $j$ -того элемента, составляющего мультиплет,

$\alpha_j$  - коэффициент, отражающий относительный вклад пиков  $j$ -того элемента в мультиплет.

С помощью МНК находят  $\alpha_j$ , минимизирующие функционалы по всем точкам сегмента спектра с мультиплетом.

Этот алгоритм привлекателен тем, что, во-первых, используется аппаратная форма пика, и тем самым обеспечивается хорошая аппроксимация, а, во-вторых, вычисление коэффициентов  $\alpha_j$  сводится к хорошо известной линейной задаче МНК.

При использовании для декомпозиции мультиплетов алгоритмов, базирующихся на аппроксимации формы пика математическими функциями, возникают проблемы в основном вычислительного характера. Безусловно, важен подбор функции, адекватно описывающей аппаратные пики, однако эта задача решается на предварительных этапах калибровки и скорее относится к методическим. Вычислительные трудности обусловлены необходимостью в минимизации функционала МНК, нелинейного по параметрам, неустойчивостью из-за наличия шумовой компоненты, сравнимой с интенсивностями малых пиков, и значительного перекрытия спектральных линий при недостаточной разрешающей способности спектрометра. Однако существует много разработанных численных методов решения этих задач.

Желательно выделить проблему определения числа компонент-синглетов в мультиплете. Один из возможных путей решения этой задачи - построение интерактивного итерационного алгоритма, в котором наращивание числа компонент производится опытным спектрометристом на основании проверки качества аппроксимации с использованием статистических критериев. Такие программы должны сопровождаться хорошим графическим интерфейсом, позволяющим про-

водить визуальное сравнение экспериментального и рассчитанного спектра, контролировать качество по графикам остатков.

***Проверка качества обработки спектра с использованием статистических критериев.***

Проверка качества обработки, т.е. совпадения экспериментального спектра с расчетным, производится оценкой расхождения этих двух функций в узлах (каналах спектрометра) путем расчета функции взвешенных остатков

$$W(x) = (f(x) - f\theta(x)) / \text{err}(x).$$

Желательно анализ остатков сопровождать визуализацией графиков исходного и расчетного спектров и функции остатков. При визуальном контроле можно качественно оценить результаты обработки и нагляднее представить себе количественные показатели статистических тестов.

Особый интерес представляют методы проверки наличия трендов (систематических смещений). Так, критерий Аббе предназначен для проверки гипотезы равенства математических ожиданий взаимнонезависимых нормально распределенных случайных величин с одинаковыми, но неизвестными дисперсиями.

Статистика критерия Аббе представляет собой отношение

$$q = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} (z(i+1) - z(i))^2}{2 \sum_{j=1}^n (z(j) - ZZ)^2}, \tag{2.66}$$

$$ZZ = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n z(j), \tag{2.67}$$

где,  $z(i)$ ,  $i=1..n$  - взаимно независимые нормально распределенные величины с математическими ожиданиями  $E(Z(i))$ .

Таким образом проверяется гипотеза о равенстве математических ожиданий  $EZ(1)=E(Z(2))=...=E(Z(u))$  против альтернативной  $\text{abs}(E(Z(i-1))-E(Z(i))) > 0$ .

***2.8. Анализ с использованием геометрии полного внешнего отражения рентгеновских лучей. Общие положения***

Предел обнаружения любого аналитического метода зависит от контрастности аналитического сигнала. При определении микроколичеств рентгенофлуоресцентным методом преобладающим является фон, обусловленный рассеянием первичного излучения на подложке. Определенным образом подготавливая пробу к анализу (в виде тонких пленок), можно значительно уменьшить данную составляющую фонового излучения, проводя измерения в геометрии полного внешнего отражения.

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом характеризуется показателем преломления  $n$ , который зависит от длины волны излучения  $\lambda$ , элементного состава вещества и его плотности. Специфика воздействия рентгеновского излучения на вещество определяется тем, что оптическая плотность всех веществ в этой области оказывается меньше 1 и отличается от нее незначительно:

$$n = 1 - \delta - i\beta, \tag{2.68}$$

где  $\delta$  и  $\beta$  - величины, связанные с рассеивающими и поглощающими характеристиками среды ( $\beta < \delta \ll 1$ ).

Когда рентгеновские лучи входят из вакуума (на практике из воздуха) в среду, угол скольжения между лучом и поверхностью раздела уменьшается (рис. 2.9). Для больших углов скольжения  $\theta$ , соответствующих  $\cos\theta < n$ , интенсивность отраженного излучения практически равна нулю. При очень малых углах скольжения  $\cos\theta > n$  имеет место полное внешнее отражение (ПВО) рентгеновских лучей. В этом случае падающие лучи зеркально отражаются от границы раздела, а интенсивность отраженного излучения, если пренебречь поглощением, равна интенсивности падающего излучения. Критический угол  $\theta_c$ , за которым начинается полное внешнее отражение, определяется из условия  $\cos\theta = n$ . С учетом выражения (2.68), незначительности  $\delta$  и полагая  $\beta = 0$ , получаем

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (2.69)$$

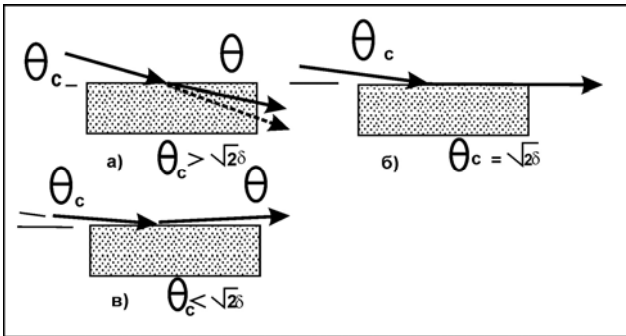


Рис. 2.9. Поведение рентгеновского луча на границе раздела сред

В рамках классической электродинамики для области энергий вдали от краев поглощений значение  $\delta$  определяется выражением:

$$\delta = 2,7 \cdot 10^{10} \frac{ZQ}{A} \lambda^2 \quad (2.70)$$

В случае, когда пренебречь поглощением нельзя, понятие критического угла теряет смысл. Кривая зависимости коэффициента отражения от угла падения  $R = R(\theta)$  плавно уменьшается с ростом  $\theta$ . Причем угловая зависимость будет тем плавнее, чем больше отношение  $\beta/\delta$ . На рис. 2.10 приведены зависимости  $R(\theta)$  для ряда значений  $\beta/\delta$  ( $\beta = \mu\lambda/4\pi$ ).

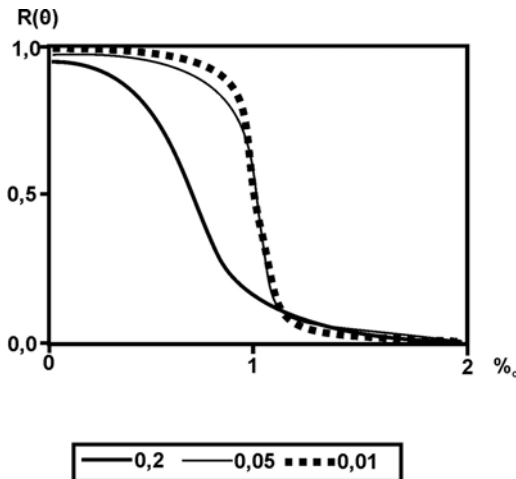


Рис. 2.10. Зависимость коэффициента отражения от  $\theta/\theta_c$  для различных  $\beta/\delta$ .

С практической точки зрения крайне важно знать глубину проникновения излучения в отражатель при полном внешнем отражении. Приняв за глубину проникновения расстояние  $X_e$ , на котором интенсивность первичного излучения убывает в  $e$  раз, можно получить:

$$X_e = 0,5 \sqrt{\frac{\lambda}{\pi \tau}}, \quad (2.71)$$

где  $\tau$  - линейный коэффициент поглощения.

Для различных отражателей и энергий первичного излучения толщина слоя проникновения примерно на два порядка меньше толщины пленок, используемых в рентгенофлуоресцентном микроанализе в качестве подложки. Следовательно, используя в качестве подложки оптический отражатель, можно существенно уменьшить фоновое излучение. Схема проведения измерений в этом случае представлена на рис. 2.11.

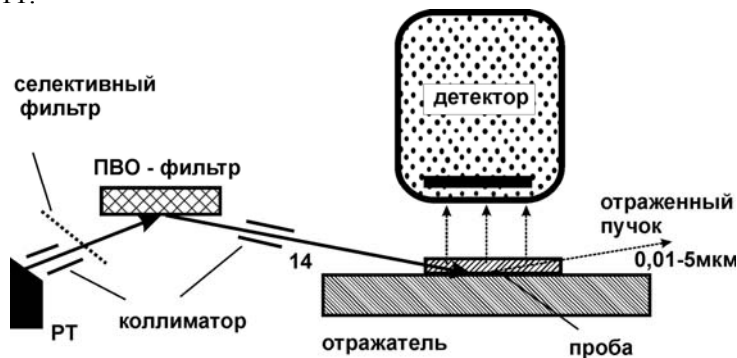


Рис. 2.11. Схема проведения измерений в геометрии внешнего отражения

Отражатель, используемый в качестве подложки, должен отвечать определенным требованиям:

- поверхность должна быть ровной и гладкой (все предыдущие рассуждения были основаны на предположении, что отражающая поверхность идеально гладкая),
- материал рефлектора должен быть химически инертным и без примесей,
- характеристическое излучение материала мишени не должно попадать в исследуемую энергетическую область,
- обладать радиационной и термической стойкостью,
- обладать хорошей механической обрабатываемостью и твердостью.

Степень гладкости поверхности определяется соотношением между размерами микронеровностей поверхности и длиной волны рентгеновского излучения. Критерий Релея, базирующийся на требовании, чтобы разность хода лучей, отраженных от верхушки и основания неровности, не превышал четверти длины волны падающего излучения, дает следующее выражение допустимой шероховатости поверхности:

$$h \leq \frac{\lambda}{8\theta_c} \quad (2.72)$$

Технологии изготовления отражателей с такими характеристиками хорошо отработаны.

Практический опыт показал, что наиболее подходящие материалы для изготовления отражателей - плавленый кварц, кристаллический Si, сверхчистый Ge. Сверхчистый Ge используется в тех случаях, когда характеристическое излучение Si мешает проведению анализа.

В некоторых случаях для повышения гидрофобных свойств поверхности отражатель обрабатывается кремнийорганическими или фтороуглеродистыми полимерными растворами.

### 2.8.1. Установка для проведения измерений

Схема установки для проведения измерений в геометрии полного внешнего отражения приведена на рис. 2.12.

Как правило, в установках используются фильтры на основе ПВО, отсекающие высокоэнергетическое тормозное излучение рентгеновской трубки. Коллимированное излучение рентгеновской трубки направляется на оптический отражатель под углом, соответствующим углу полного внешнего отражения для квантов с энергией  $E_\phi$ . Излучение в интервале энергий  $0 < E < E_\phi$  зеркально отражается и направляется на исследуемый образец, в то время как излучение с энергией  $E > E_\phi$  проникает внутрь отражателя. Меняя угол, можно варьировать энергию фильтрации. Принимая во внимание высокий коэффициент отражения рефлектора ( $>0,9$ ) и то, что степень коллимации для фильтра и отражателя с пробой примерно одинаковы, очевидна высокая эффективность данного способа фильтрации.

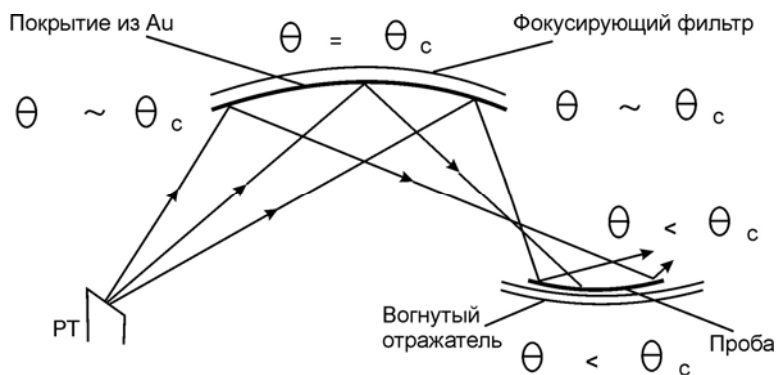


Рис. 2.12. Схема измерений с фокусирующей рентгеновской оптикой

В качестве источников первичного излучения используются рентгеновские трубки с линейным фокусным пятном. Коллиматоры обеспечивают необходимые углы падения и требуемую расходимость пучков (0,3-0,5 мрад). Для повышения степени монохроматизации возбуждающего излучения могут применяться селективные фильтры

Вакуумная камера - желательный элемент конструкции, так как убирает фоновую составляющую, обусловленную рассеянием первичного излучения на воздухе и характеристическим излучением Ag, присутствующим в воздухе.

Для повышения фильтрации высокоэнергетичного излучения можно использовать сборку, состоящую из двух оптических рефлекторов.

При разработке конструкций блока возбуждения на основе ПВО одно из требований заключается в минимизации расстояния рентгеновская трубка - проба,

обеспечивающего высокую светосилу устройства. Рационально сконструированные блоки возбуждения с рентгеновскими трубками серии БСВ позволяют довести это расстояние до 104 мм.

Значительное повышение плотности потока возбуждающего излучения при одновременном уменьшении площади облучаемой поверхности образца достигается использованием фокусирующего фильтра и вогнутого отражателя для пробы. Уже простейшая фокусирующая система, состоящая из цилиндрического фильтра и цилиндрического отражателя, позволяет увеличить расходимость падающего на пробу излучения до 2,5-3,0 мрад. Однако присущие таким оптическим системам aberrации при малых углах скольжения значительной величины не позволяют в полной мере использовать фокусирующие свойства. Как показали расчеты, используя микрофокусную трубку БСВ-25, можно повысить плотность излучения на пробе приблизительно в 10 раз по сравнению с плоским фильтром и отражателем. Требуемый радиус кривизны цилиндрического фильтра рассчитывается из выражения  $R = b/\theta$ , где  $b$  - расстояние источник - фильтр, а  $\theta$  - угол скольжения.

Основные дефокусирующие факторы цилиндрического фильтра - сферическая aberrация и астигматизм - исчезают, если перейти к фильтру в виде эллиптического цилиндра. Поместив анодное пятно рентгеновской трубки в один из его фокусов, согласно геометрическому свойству эллипса в другом его фокусе соберутся все отраженные от его поверхности лучи. Основная причина расфокусировки в этом случае - конечные размеры источника первичного излучения. Расчеты показали, что для той же геометрии измерений и трубки БСВ-25 выигрыш в плотности излучения по сравнению с цилиндрическим фильтром составляет 2. Отражатель с пробой в этом случае также выбирался цилиндрическим.

Дальнейшее повышение светосилы достигается нанесением на фокусирующие фильтры покрытий из тяжелых металлов. Важно отметить, что покрытия дают реальный выигрыш только с фокусирующими фильтрами. Поскольку  $\theta$  пропорционален плотности отражателя, это позволяет увеличить угол отбора первичного излучения в  $\rho_1/\rho$  раз при тех же линейных размерах фильтра.

### 2.8.2. Пробоподготовка

Анализ с полным внешним отражением - высокочувствительный метод определения микроколичеств чистых элементов. Задача пробоподготовки сводится к выделению из пробы и нанесению тонкого слоя пробы на оптический отражатель. Если в нанесенном образце наряду с определяемым присутствуют в значительном количестве другие элементы, чувствительность анализа резко падает. В первом приближении предел обнаружения РФА с полным внешним отражением может быть определен из выражения

$$C_{\min} = 10^{-4}/\rho \%, \quad (2.73)$$

где  $\rho$  - коэффициент концентрирования.

Подходящими образцами для анализа служат водные растворы (природная, питьевая, сточная, речная, морская, дождевая вода, аэрозоли, водные вытяжки почв, радиоактивные растворы и т.д.), из которых водная основа в микронавесах легко удаляется за счет испарения. Несколько микролитров раствора наносят на отражатель и высушивают в вакууме. При проведении количественного анализа предварительно в пробу вводят элемент сравнения.

В некоторых случаях (анализ сверхчистых жидкостей) концентрирование осуществляется вымораживанием.



Твердые образцы необходимо перевести в раствор с использованием известных способов разложения.

Перед применением оптические отражатели последовательно очищаются мощным раствором, водой, спиртом в ультразвуковой ванне.

Калибровка спектрометра базируется на следующих особенностях РФА с полным внешним отражением:

- отсутствие влияния абсорбционного поглощения и селективного подвозбуждения,
- использование внутреннего стандарта.

Калибровочная кривая - зависимость относительной интенсивности от атомного номера элемента - находится по результатам измерения стандартных растворов, содержащих 3-5 элементов, 1-2 из которых являются общими для двух растворов. Установленная с высокой точностью калибровочная кривая может использоваться при определении любых элементов, в любой матрице, в широком интервале содержаний. Единственное условие - обеспечение в процессе пробоподготовки тонкого слоя.

## 2.9. Анализ с применением источника линейно поляризованного излучения

При анализе проб с малыми содержаниями определяемых элементов основным источником фона и частотных перегрузок спектрометрического тракта является поток рассеянного пробой первичного излучения (когерентного и некогерентного). Снизить интенсивность однократно рассеянного пробой излучения можно, облучая пробу потоком линейно поляризованных квантов.

При рассеянии на свободном электроне линейно поляризованное рентгеновское излучение имеет ярко выраженную анизотропию. В то же время сечение фотоэффекта, а, следовательно, и вероятность возбуждения характеристического излучения не зависит от степени поляризации возбуждающего излучения, нет и анизотропии флуоресценции.

Следовательно, интенсивность фона, обусловленная однократно рассеянным излучением, может быть существенно снижена при использовании в качестве первичного излучения потока линейно поляризованных гамма- или рентгеновских квантов. Относительный вклад характеристического излучения элементов образца в суммарный поток вторичного излучения соответственно возрастает, что приводит к повышению контрастности аналитических сигналов и снижению загрузки спектрометра.

Классический способ получения линейно поляризованного излучения заключается в рассеянии первичного неполяризованного излучения аморфным рассеивателем на угол, близкий к  $90^\circ$ .

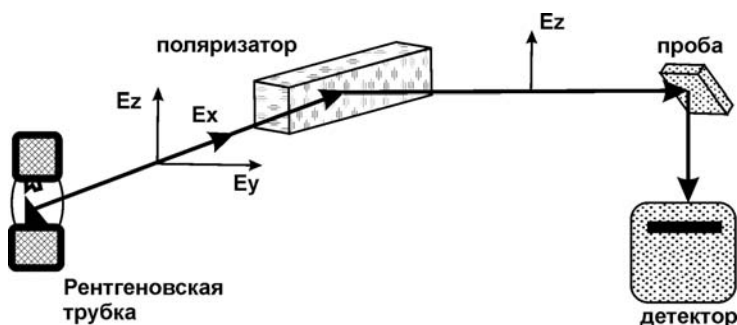


Рис. 2.13. Схема возбуждения с линейно поляризованным излучением

К основным характеристикам данного источника поляризованного излучения следует отнести сохранение в первом приближении спектрального распределения первичного излучения, низкую светосилу, т.е. степень поляризации определяется строгостью выполнения условия  $\theta = 90^\circ$  и эффективностью поляризатора. Тем не менее в настоящее время это наиболее доступный способ получения линейно поляризованного излучения. Схема проведения измерений в этом случае представлена на рис. 2.13. Первичное неполяризованное излучение рассеивается на поляризаторе на угол  $90^\circ$ , и уже линейно поляризованное излучение попадает на пробу. Отбор вторичного излучения от пробы производится в направлении вектора поляризации.

При облучении пробы линейно поляризованным излучением приходится использовать гораздо более интенсивные источники первичного излучения.

Оценивая минимально достижимый предел обнаружения, необходимо учитывать все составляющие фонового излучения. Очевидно, что снижение интенсивности однократно рассеянного излучения для повышения контрастности аналитических линий целесообразно лишь до тех пор, пока вклад этого излучения в величину фона не станет сравним с другими составляющими фона. Основным из них являются двукратно рассеянное излучение и тормозное излучение фотоэлектронов, образованных в исследуемом образце. Расчеты показывают, что для большинства объектов анализа при снижении эффективности рассеяния в 25-50 раз основными факторами, ограничивающими повышение контрастности аналитических линий, становятся эффекты двукратного взаимодействия. Обеспечивая интенсивности аналитических линий, соответствующие прямому возбуждению, можно достигнуть 5-7-кратного снижения предела обнаружения за счет повышения контрастности аналитических сигналов. Интенсивность линейно поляризованного излучения существенным образом зависит от энергии рассеянного излучения и материала поляризатора. Материал рассеивателя должен иметь низкое значение  $Z_{эфф.}$  для обеспечения максимального отношения  $\sigma/i$  и высокую плотность. При проведении измерений в широком энергетическом интервале оптимален карбид бора, в низкоэнергетической области можно использовать бериллий.

Блоки возбуждения с аморфными поляризаторами при использовании смешанного (тормозное + характеристическое) излучения позволяют проводить высокочувствительный анализ в широком энергетическом диапазоне. Предел обнаружения широкого круга элементов при этом составляет  $(6-3)10^{-5}\%$ , что ниже предела обнаружения отдельных элементов, возбуждаемых излучением вторичной мишени в оптимальных условиях.

Дальнейшее повышение интенсивности линейно поляризованного излучения и, тем самым, чувствительности анализа связано с использованием в качестве поляризатора кристалла с углом Вульфа-Брегга, близким к  $45^\circ$ .

Основные недостатки данного способа - сложность подбора кристалла с малым межплоскостным расстоянием и уменьшение отражательной способности кристаллов с увеличением угла Вульфа-Брегга. Монохроматизация излучения, возбуждающего флуоресценцию элементов анализируемого образца, с одной стороны дополнительно повышает контрастность аналитических линий, с другой - ограничивает энергетический диапазон, в котором можно проводить анализ с примерно одинаковой чувствительностью.

Использование кристалл-поляризатора уменьшает относительную долю двукратно рассеянного излучения и, тем самым, потенциально позволяет повысить степень поляризации возбуждающего излучения.

При проведении анализа с использованием линейно-поляризованного излучения не предъявляется особых требований к анализируемому образцу.

Можно анализировать порошковые и жидкие пробы, сплавы, тонкие пленки и т.д.

### **2.10. Концентрирование элементов для последующего анализа**

Рентгенорадиометрический метод анализа применяется не только в инструментальном варианте, но и в варианте с предварительным концентрированием элементов.

Концентрирование позволяет снизить пределы определяемых содержаний, а также уменьшить погрешности определений за счет отделения мешающих элементов.

При многоэлементном анализе чаще всего прибегают к групповому концентрированию элементов. Оно облегчается тем, что для рентгенорадиометрического метода основное мешающее влияние оказывают элементы, близкие по атомным номерам к определяемому, в то время как общность химических свойств элементов и их соединений наблюдается по вертикали Периодической системы.

Выбор реагентов - первая ступень системы селекции при концентрировании, вторая ступень – выбор физико-химического процесса концентрирования – разделения.

К процессам концентрирования, которые нашли применение в комбинированных методах с рентгенорадиометрическим окончанием, относятся следующие способы: экстракция легкоплавкими органическими веществами (ТВЭКами), сорбция (активированным углем), хелатообразующими сорбентами, ионитами, модифицированными поверхностями (силикагели, целлюлоза; полиуретановые пены), осаждение, разделение на мембранах и др.

Процесс пробоподготовки-концентрирования можно разбить на три этапа: подготовка пробы к процессу концентрирования, получение концентрата, получение образца-излучателя из концентрата. Наиболее целесообразна схема, при которой концентрат требует минимальной обработки для получения гомогенного образца – излучателя.

В качестве удачного примера можно привести твердый экстрагент (ТВЭК) в виде трибутилфосфата, сополимера стирола и дивинилбензола, широко применяемый для концентрирования золота.

При оптимальном варианте предварительного концентрирования нижний предел определений составляет  $10^{-5}$ - $10^{-6}\%$ .

### **2.11. Абсорбционный анализ**

Как указывалось выше, основные процессы взаимодействия рентгеновского излучения с веществом в области энергий фотонов до нескольких десятков килоэлектронвольт – фотоэлектрическое поглощение и рассеяние. При этом чем меньше энергия фотонов рентгеновского излучения и чем больше порядковый номер поглощающего элемента, тем существеннее роль фотоэлектрического поглощения. Поэтому в первом приближении можно считать, что полный коэффициент ослабления рентгеновского излучения тяжелыми элементами равен коэффициенту фотоэлектрического поглощения.

Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов для среды, состоящей из нескольких элементов, представляет собой кривую с точками разрывов при энергиях, соответствующих краям поглощения элементов, входящих в состав среды. При этом местоположение и амплитуда скачка поглощения определяются порядковым номером элемента и его относительным количеством в поглощающей среде. Зависимость амплитуды скачка поглощения от содержания элемента в исследуемой пробе лежит в основе абсорбционного анализа по скачку поглощения определяемого элемента.

### 2.11.1. Аналитическое выражение для определения концентрации элемента

Если анализируемую пробу, взятую в виде слоя толщиной  $m$  (в граммах на квадратный сантиметр), просвечивать поочередно двумя пучками фотонов с энергиями  $E_1$  и  $E_2$  ( $E_1 > E_2$ ), близкими, но расположенными по разные стороны края поглощения определяемого элемента  $i$ , то согласно закону ослабления излучения веществом получим два уравнения:

$$N_1 = N_{01} \exp\{-[\mu_{1i} C_i + \mu_{1n}(1 - C_i)]m\}, \quad (2.74)$$

$$N_2 = N_{02} \exp\{-[\mu_{2i} C_i + \mu_{2n}(1 - C_i)]m\}. \quad (2.75)$$

Здесь индексы 1 и 2 означают, что данная величина относится соответственно к излучению с энергией фотонов  $E_1$  и  $E_2$ ;  $N_0$  и  $N$  – количество импульсов, зарегистрированное спектрометром за время  $t$  до и после прохождения излучения через пробу.

Решая уравнения (2.7.4) и (2.7.5) относительно  $C_i$ , получаем

$$C_i = (A_i / m) [\lg(N_{01} / N_1) - (\mu_{1n} \mu_{2n}) \lg(N_{02} / N_2)], \quad (2.7.6)$$

где коэффициент  $A_i$  – постоянная при анализе на данный элемент величина, определяемая экспериментально или расчетным путем из выражения

$$A_i = 2,3 / (\mu_{1i} - \mu_{2i} \mu_{1n} / \mu_{2n}). \quad (2.77)$$

Массовые коэффициенты ослабления излучения могут быть выражены через значение скачка поглощения определяемого элемента, связанного с ними следующей приближенной зависимостью:

$$S_i = \mu_{1i} \mu_{2n} / \mu_{2i} \mu_{1n}. \quad (2.78)$$

При этом выражение для коэффициента  $A_i$  примет вид

$$A_i = 2,3 S_i / \mu_{1i} (S_i - 1) \quad (2.79)$$

Таким образом, зная  $m$ ,  $N_{01}$ ,  $N_{02}$ ,  $N_1$  и  $N_2$  и принимая  $\mu_{1n} / \mu_{2n} = (E_2 / E_1)^3$ , можно найти содержание определяемого элемента  $i$ , если в интервале энергий  $E_1 - E_2$  не попадают края поглощения других элементов, присутствующих в пробе.

### 2.11.2. Геометрические условия измерений

Для получения излучений с требуемой энергии фотонов  $E_1$  и  $E_2$  используется источник в сочетании с мишенью, из соответствующего элемента. Под действием излучения источника мишень испускает фотоны характеристического излучения, спектральный состав которого определяется порядковым номером элемента мишени. Обычно абсорбционный анализ проводится с использованием наиболее интенсивных  $K_\alpha$ -линий характеристического излучения элемента мишени. Для подавления  $K_\beta$ -линий характеристического излучения мишени применяют селективные

фильтры, из элемента с К-краем поглощения, расположенным между  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -линиями элемента мишени. Селективный фильтр сильно ослабляет  $K_{\beta}$ -излучение и незначительно –  $K_{\beta}$ -излучение мишени. Поэтому излучение, проходящее через исследуемую пробу, представлено в основном  $K_{\alpha}$ -линиями характеристического спектра элемента мишени с небольшим вкладом рассеянного первичного и фонового излучений. Для уменьшения вклада мешающих излучений в измеряемые потоки излучений регистрация прошедшего через пробу излучения осуществляется спектрометром.

Параметры оптической схемы абсорбционного рентгенорадиометрического анализа должны обеспечивать: 1) максимальный поток фотонов  $K_{\alpha}$ -излучения элемента мишени, проходящего через исследуемую пробу, 2) наименьший вклад в измеряемые потоки мешающих излучений.

### 2.11.3. Мешающие излучения и способы их учета

К мешающим излучениям при анализе относятся все виды излучений с энергией фотонов, отличной от энергии фотонов  $K_{\alpha}$ -излучения используемой мишени, а также излучения с той же или очень близкой энергией фотонов, которые попадают на детектор, минуя пробу.

Основные составляющие мешающего излучения следующие: 1) фоновое излучение  $N_{\phi}$ , которое попадает на детектор, минуя пробу; 2) характеристическое излучение  $N_{\pi}$  элементов, входящих в состав исследуемой пробы, 3) характеристическое излучение элемента селективного фильтра  $N_c$ , 4)  $K_{\beta}$ -излучение мишени  $N_{\beta}$ , 5) когерентно и некогерентно рассеянное излучение источника  $N_p$ .

Относительный вклад той или иной составляющей определяется конкретными условиями анализа – активностью радионуклидного источника, порядковым номером исследуемого элемента, составом пробы, плотностью селективного фильтра, параметрами анализирующей аппаратуры и т. д.

Влияние мешающих излучений при проведении абсорбционного анализа можно существенно уменьшить при использовании эквивалентной пробы, ослабляющей излучение мишени  $E_2$  приблизительно так же, как и исследуемая проба.

Если эквивалентная проба не содержит определяемого элемента ( $C_i = 0$ ), то в соответствии с (2.76) будем иметь

$$\lg(N_{01} / N_{1\text{экв}}) - (\mu_{1\text{экв}} / \mu_{2\text{экв}}) \lg(N_{02} / N_{2\text{экв}}) = 0, \quad (2.80)$$

где  $N_{1\text{экв}}$  и  $N_{2\text{экв}}$  – количества импульсов, измеренные после прохождения излучений с энергиями фотонов  $E_1$  и  $E_2$  через эквивалентную пробу,

$\mu_{1\text{экв}}$  и  $\mu_{2\text{экв}}$  – массовые коэффициенты поглощения эквивалентной пробы для излучений с энергиями  $E_1$  и  $E_2$ .

$$C_i = (A_i / m) [\lg(N_{1\text{экв}} / N_1) - (\mu_{1\text{экв}} / \mu_{2\text{экв}}) \lg(N_{2\text{экв}} / N_2) + (\mu_{1\text{экв}} / \mu_{2\text{экв}} - \mu_{1\text{н}} / \mu_{2\text{н}}) \lg(N_{02} / N_2)] \quad (2.81)$$

Учитывая, что  $\lg(N_{02}/N_2)=0,434 \mu_{2\text{пр}}m$  ( $\mu_{2\text{пр}}$  – массовый коэффициент поглощения пробы для излучения с энергией фотонов  $E_2$ ), и обозначив  $\Delta_0 = 0,434 A_i \mu_{2\text{экв}} (\mu_{1\text{экв}}/\mu_{2\text{экв}} - \mu_{1\text{н}}/\mu_{2\text{н}})$ , окончательно будем иметь:

$$C_i = (A_i / m) [\lg(N_{1\text{экв}} / N_1) - (\mu_{1\text{экв}} / \mu_{2\text{экв}}) \lg(N_{2\text{экв}} / N_2) + \Delta_0]. \quad (2.82)$$

Если считать, что отношение массовых коэффициентов поглощения для излучений с энергией фотонов  $E_1$  и  $E_2$  не зависит от состава наполнителя пробы и

остаётся постоянной величиной, то  $\mu_{1\text{экв}}/\mu_{2\text{экв}} = \mu_{1\text{н}}/\mu_{2\text{н}}$  и дополнительный член  $\Delta_0$  обращается в нуль. Расчетная формула в этом случае принимает вид:

$$C_i = (A_i / m) [\lg(N_{1\text{экв}} / N_1) - (\mu_{1\text{экв}} / \mu_{2\text{экв}}) \lg(N_{2\text{экв}} / N_2)] \quad (2.83)$$

Таким образом, при абсорбционном рентгенорадиометрическом анализе вместо измерения количества импульсов до прохождения излучений через пробу измеряют количество импульсов после прохождения излучений через эквивалентную пробу. Поскольку в выражение (2.82) не входит поверхностная плотность эквивалентной пробы, то изменением толщины слоя эквивалентной пробы всегда можно добиться, чтобы отношение  $N_{2\text{экв}}/N_2$  было близко к единице. В этом случае величина  $\lg(N_{2\text{экв}}/N_2)$  незначительно отличается от нуля, и при расчетах можно использовать приближенное значение  $\mu_{1\text{экв}}/\mu_{2\text{экв}} \approx (E_2/E_1)^3$ .

Спектральный состав излучения после прохождения через эквивалентную пробу близок к спектральному составу излучения, прошедшего через анализируемую пробу, поэтому отношение  $N_{\text{экв}}/N$ , особенно при небольших содержаниях определяемого элемента, мало зависит от вклада мешающих излучений.

В качестве эквивалентной пробы можно применять пробу с известным содержанием определяемого элемента  $C_{i\text{экв}}$ . В этом случае расчетная формула имеет вид

$$C_i = (A_i / m) [\lg(N_{1\text{экв}} / N_1) - (\mu_{1\text{экв}} / \mu_{2\text{экв}}) \lg(N_{2\text{экв}} / N_2) + (m_{\text{экв}} / m) C_{i\text{экв}}] \quad (2.84)$$

Если в исследуемой и эквивалентной пробах содержание определяемого элемента примерно одинаково, то при уравнивании потоков фотонов  $N_{\text{экв}}$  и  $N$  первое слагаемое в выражении (2.84) будет существенно меньше, чем второе слагаемое. Поэтому погрешности, допускаемые в определении коэффициента  $A_i$ , или величины отношения массовых коэффициентов поглощения  $\mu_{1\text{экв}}/\mu_{2\text{экв}}$  будут оказывать незначительное влияние на окончательный результат анализа. Одновременно с этим исключается влияние рассеянного излучения при анализе проб с высокими концентрациями определяемого элемента, так как относительный вклад рассеянного излучения в измеряемые потоки фотонов с обеими мишенями приблизительно одинаков для исследуемой и эквивалентной проб и  $N_{\text{экв}} \approx N$ . Это позволяет с высокой точностью проводить анализ проб с большими концентрациями определяемого элемента.

Применение эквивалентной пробы целесообразно также и по другим причинам. Как указывалось выше, для достижения низкого предела определения и высокой точности абсорбционного анализа определение отношений  $N_0/N$  нужно проводить с минимальными относительными погрешностями 0,8–0,3 % при сравнительно больших скоростях счета. Возможные просчеты импульсов или смещение максимума амплитудного распределения импульсов приводят, как правило, к занижению значения  $N_0$ . Аналогичные погрешности могут быть и при измерении значения  $N$  после прохождения излучения через пробу. Однако, учитывая, что  $N_0$  значительно больше  $N$ , относительные погрешности в измерении этих величин оказываются различными и, следовательно, отношение  $N_0/N$  определяется с погрешностью. При использовании эквивалентной пробы величины  $N_{\text{экв}}$  и  $N$  обычно близки друг к другу, и аппаратные погрешности не приводят к погрешностям в определении отношений  $N_{\text{экв}}/N$ .

Применение эквивалентной пробы несколько ухудшает статистическую точность абсорбционного анализа. Выражение для средней квадратической погрешности анализа с использованием эквивалентной пробы приведено ниже.

$$\sigma_{C_i} = 0,87 A_i / m \sqrt{N_{01} \exp(-\mu_{1\text{экв}} m)} \quad (2.85)$$

Из этого выражения можно определить оптимальную поверхностную плотность пробы, при которой погрешность анализа минимальна. Взяв производную  $\delta\sigma/\delta m$  и приравняв ее нулю, получаем

$$m = 2/\mu_{1\text{экв}} \quad (2.86)$$

В случае использования эквивалентной пробы минимальная погрешность анализа наблюдается приблизительно при семикратном ослаблении излучения мишени. Из приведенной на рис. 2.14 зависимости  $\sigma/\sigma_{\text{мин}}$  от  $N_0/N$  следует, что погрешность анализа изменяется несущественно при ослаблении излучения от 3 до 15 раз. Это позволяет при проведении анализа варьировать в сравнительно широких пределах величиной поверхностной плотности пробы без существенного увеличения погрешности анализа.

Подставив оптимальное значение поверхностной плотности пробы  $m = 2/\mu_{1\text{экв}}$  в выражение (2.85), получаем

$$\sigma_{C_i} = 1,17 A_i \mu_{1\text{экв}} / \sqrt{N_{01}} \quad (2.87)$$

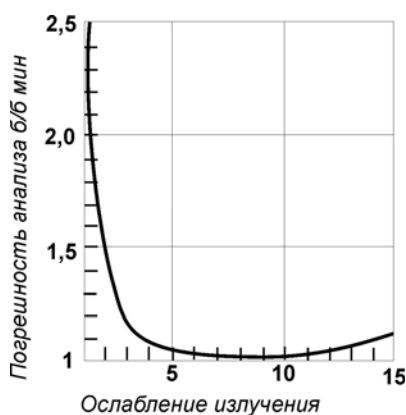


Рис. 2.14. Зависимость погрешности анализа от степени ослабления пробой излучения мишени  $N_0/N$

#### 2.11.4. Влияние состава исследуемых проб

Присутствие в пробе элементов (помимо определяемого) с К- или L-краями поглощения, расположенными между  $K_{\alpha}$ -линиями характеристического излучения используемых мишеней, приводит к завышению результатов анализа. Для сокращения числа мешающих элементов при анализе в качестве излучателей желательно использовать элементы с соседними порядковыми номерами. Из схем рентгеновских спектров и краев поглощения различных элементов с порядковыми номерами от 25 и выше видно, что мишени из элементов с соседними порядковыми номерами могут быть использованы при анализе по К-скачку поглощения таких элементов как Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Te, I, Cs, Pr, Nd, Yb. Если не учитывать возможного влияния  $K_{\beta}$ -излучения мишеней, то анализ на эти элементы осуществляется практически без помех со стороны близких по порядковому номеру элементов. Точному определению может препятствовать лишь наличие в пробе некоторых тяжелых элементов, у которых L-края поглощения попадают в интервал энергий соответствующих излучателей.

При проведении абсорбционного анализа по К-скачку поглощения других элементов в качестве излучателей обычно используют элементы, отличающиеся по

порядковому номеру на две единицы. Это объясняется или невозможностью изготовления мишени из элемента с соседним порядковым номером (например, Кг, Те, Хе, Рm), или попаданием К-края поглощения исследуемого элемента между  $K_{\alpha 1}$  - и  $K_{\alpha 2}$ -линиями одной из мишеней. При этом, как правило, в интервал энергий  $E_1-E_2$  попадают края поглощения одного или двух элементов, соседних по порядковому номеру с определяемым. Когда К-край поглощения мешающего элемента расположен между  $K_{\alpha 1}$  - и  $K_{\alpha 2}$ -линиями используемых мишеней, присутствие в пробе 1% такого элемента будет приблизительно эквивалентно содержанию 1% анализируемого элемента. Если К-край поглощения мешающего элемента расположен между  $K_{\alpha 1}$  - и  $K_{\alpha 2}$  -линиями одной из мишеней, то при небольших содержаниях присутствие в пробе 1 % мешающего элемента  $Z_m$  будет эквивалентно приблизительно 0,3% (при  $Z_m=Z-1$ ) и около 0,7% (при  $Z_m = Z+1$ ) исследуемого элемента  $Z_i$ .

При проведении абсорбционного анализа по L<sub>III</sub>-скачку поглощения несмотря на использование излучателей с соседними порядковыми номерами число мешающих элементов значительно больше (4–6). Это объясняется тем, что между  $K_{\alpha}$ -линиями излучателей попадают L-края поглощения нескольких тяжелых элементов и, как правило, К-край поглощения одного из элементов с относительно небольшим порядковым номером.

Присутствие в пробе элемента с краем поглощения, расположенным между  $K_{\beta}$ -линиями мишеней, также оказывает влияние, если анализ проводится без селективных фильтров.

Помимо мешающих элементов результаты абсорбционного анализа могут зависеть от резкого различия состава наполнителей анализируемой и эквивалентной проб. Это объясняется различным характером зависимости от энергии излучений частичных массовых коэффициентов ослабления и их неодинаковым относительным вкладом в ослабление излучения мишеней анализируемой и эквивалентной проб. Если в составе эквивалентной пробы больше легких элементов, чем в исследуемой, то относительный вклад рассеяния в ослабление излучений эквивалентной пробы оказывается больше соответствующего вклада для исследуемой пробы. В этом случае имеет место неравенство  $\mu_{1\text{экв}}/\mu_{2\text{экв}} > \mu_{1\text{н}}/\mu_{2\text{н}}$ , что приводит к занижению результатов анализа. Когда в составе эквивалентной пробы находится больше тяжелых элементов, чем в исследуемой пробе, результаты анализа завышаются.

Результаты экспериментального опробования абсорбционного метода на различные элементы показали, что эта зависимость имеет вид

$$\Delta_0 = b(\mu_{2\text{пр}}/\mu_{2\text{экв}}), \quad (2.88)$$

где  $b$  – постоянный при анализе на данный элемент коэффициент.

Массовый коэффициент поглощения пробы при абсорбционном анализе определяют без каких-либо дополнительных измерений из следующего выражения:

$$\mu_{2\text{пр}} = [2,3 \lg(N_{2\text{экв}} / N_2) + \mu_{2\text{экв}} m_{\text{экв}}] / m \quad (2.89)$$

Массовый коэффициент поглощения эквивалентной пробы можно найти по измерениям  $N_{2\text{экв}}$  при двух различных значениях поверхностной плотности пробы

$$\mu_{2\text{экв}} = 2,3 \lg(N'_{2\text{экв}} / N_2) / (m_{\text{экв}} - m'_{\text{экв}}) \quad (2.90)$$

Экспериментальное определение зависимости  $\Delta_0 = f(\mu_{2\text{пр}})$  позволяет в значительной степени учитывать погрешности анализа, вызываемые различием составов наполнителей эквивалентной и анализируемой проб.



### 2.11.5. Проведение анализа

**Приготовление мишеней и селективных фильтров.** При абсорбционном анализе элементы излучателей для изготовления мишеней выбирают по схемам рентгеновских спектров и краев поглощения; определяют положение края поглощения анализируемого элемента и находят два элемента,  $K_{\alpha}$ -линии которых расположены близко, но по разные стороны края поглощения анализируемого элемента. Элемент,  $K_{\alpha}$ -линии которого находятся правее края поглощения определяемого элемента, используют для изготовления мишени с большей энергией фотонов  $E_1$ . Элемент с  $K_{\alpha}$ -линиями, расположенными левее края поглощения, применяют для изготовления мишени с меньшей энергией фотонов  $E_2$ .

Мишени изготавливают из чистых элементов (пластинок, фольг) или их соединений. В последнем случае желательно, чтобы в состав соединения не входили элементы с большими порядковыми номерами, так как их присутствие приводит к уменьшению выхода характеристического излучения элемента мишени. Толщину мишени выбирают из расчета обеспечения наименьшего вклада в измеряемые потоки фотонов рассеянного излучения при достаточно высокой плотности потока характеристического излучения элемента мишени.

Используемые мишени должны иметь приблизительно одинаковые геометрические размеры и незначительно ( $\pm 10\%$ ) различаться по выходу фотонов характеристического излучения. Для приготовления мишени из порошкообразного соединения предварительно составляют смесь из данного соединения (три-четыре части) и какого-либо связующего вещества (парафин, полистирол – одна часть). Эту смесь тщательно перемешивают, после чего путем прессования из нее готовят таблетки. Небольшим изменением толщины таблетки можно добиться приблизительно одинаковых потоков излучения от обеих мишеней.

Фильтрующие элементы для изготовления селективных фильтров выбирают также по схемам рентгеновских спектров. В качестве фильтрующего берут элемент с  $K$ -краем поглощения, расположенным между  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -линиями элемента мишени. Для мишеней из элементов с порядковыми номерами больше 35 для обоих излучателей, как правило, можно использовать один и тот же фильтрующий элемент.

Поверхностную плотность селективного фильтра выбирают, исходя из требования необходимой степени ослабления  $K_{\beta}$ -излучения мишени. При этом массовые коэффициенты ослабления  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -излучений ( $\mu_{\alpha}$  и  $\mu_{\beta}$ ) селективным фильтром связаны следующим соотношением:

$$\mu_{\beta} = \mu_{\alpha} S_K (E_{\alpha} / E_{\beta})^3, \quad (2.91)$$

где  $S_K$  – значение скачка поглощения фильтрующего элемента;

$E_{\alpha}$  и  $E_{\beta}$  – энергии фотонов соответственно  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -излучений мишени.

Поскольку отношения энергий  $E_{\alpha}/E_{\beta}$  для различных элементов изменяются в небольших пределах - от 0,88 до 0,91, то приближенно можно принять  $\mu_{\beta}=0,71 S_K \mu_{\alpha}$ . Следовательно, при ослаблении  $K_{\alpha}$ -излучения мишени в  $n$  раз плотность потока  $K_{\beta}$ -излучения уменьшается в  $n^{0,71 S_K}$  раз. Таким образом, зная величину скачка поглощения фильтрующего элемента, можно оценить ослабление  $K_{\beta}$ -излучения мишени при заданном ослаблении  $K_{\alpha}$ -излучения. Так, если на пути излучения мишени из цинка поставить селективный фильтр из меди ( $S_K=8,3$ ), ослабляющий  $K_{\alpha}$ -излучение цинка в 2 раза, то интенсивность  $K_{\beta}$ -излучения цинка уменьшается в  $2^{0,71 \cdot 8,3} = 59$  раз.

В табл. 2.11 приведены расчетные значения поверхностной плотности некоторых фильтрующих элементов при ослаблении  $K_{\alpha}$ -излучения мишени в 2, 3 и 4 раза ( $n_{\alpha}$ ) и соответствующие степени ослабления  $K_{\beta}$ -излучения мишени ( $n_{\beta}$ ).

Селективные фильтры обычно готовят из чистых элементов или их соединений аналогично тому, как готовят мишени.

Таблица 2.11

**Ослабление  $K_{\beta}$ -линий мишени  $n_{\beta}$  селективными фильтрами при ослаблении  $K_{\alpha}$ -линий мишени  $n_{\alpha}$**

| Фильтрующий элемент | Z  | $\mu_{\alpha}$ , см <sup>2</sup> /г | $n_{\alpha}=2$        |             | $n_{\alpha}=3$        |             | $n_{\alpha}=4$        |             |
|---------------------|----|-------------------------------------|-----------------------|-------------|-----------------------|-------------|-----------------------|-------------|
|                     |    |                                     | m, мг/см <sup>2</sup> | $n_{\beta}$ | m, мг/см <sup>2</sup> | $n_{\beta}$ | m, мг/см <sup>2</sup> | $n_{\beta}$ |
| Cu                  | 29 | 43,0                                | 16                    | 59          | 25                    | 426         | 32                    | 3480        |
| Y                   | 39 | 21,0                                | 33                    | 38          | 52                    | 234         | 66                    | 1440        |
| Sn                  | 50 | 10,3                                | 67                    | 26          | 106                   | 128         | 134                   | 660         |
| W                   | 74 | 3,15                                | 218                   | 15,7        | 350                   | 62          | 436                   | 247         |

**Подготовка порошковых проб и растворов к анализу.** В зависимости от порядкового номера определяемого элемента и состава исследуемой пробы оптимальная поверхностная плотность порошковых проб изменяется в широких пределах. Так, при проведении анализа по К-краю поглощения Cu и Zn поверхностная плотность слоя пробы составляет 0,02–0,06 г/см<sup>2</sup>, при анализе на Y - 0,1–0,4 г/см<sup>2</sup>, при анализе на вольфрам - 2–6 г/см<sup>2</sup>. Такое сильное различие в толщине слоя пробы объясняется тем, что оптимальная поверхностная плотность при абсорбционном анализе обратно пропорциональна коэффициенту ослабления излучения мишени пробой. С увеличением порядкового номера определяемого по К-краю поглощения элемента используют мишени с большей энергией фотонов характеристического излучения, поэтому при неизменном составе наполнителя пробы коэффициент ослабления излучения уменьшается, а оптимальное значение поверхностной плотности увеличивается.

Для получения плоскопараллельного слоя с поверхностной плотностью больше 0,1–0,2 г/см<sup>2</sup> исследуемую порошковую пробу, предварительно растертую до 100–200 меш, засыпают в плексигласовый стакан внутренним диаметром 20–30 мм и толщиной дна 0,5–1 мм и разравнивают металлическим вкладышем. Такой способ подготовки пробы обычно используют при проведении абсорбционного анализа по К-краю поглощения элементов с порядковыми номерами Z более 40.

При анализе на элементы с меньшими порядковыми номерами (или по L<sub>III</sub>-краю поглощения) необходимо использовать слои проб с поверхностной плотностью меньше 0,1–0,2 г/см<sup>2</sup>. В этом случае при засыпке порошковой пробы в стакан трудно обеспечить необходимую равномерность слоя пробы по толщине. Для приготовления плоскопараллельных слоев с небольшой поверхностной плотностью пробу предварительно разбавляют каким-либо материалом с небольшим массовым коэффициентом ослабления излучения мишени, например, полистиролом, после чего засыпают в стаканчик или прессуют в виде таблеток. Степень разбавления пробы может быть различной, так как при расчете содержания учитывают поверхностную плотность только материала пробы.

Для анализа растворов применяют плексигласовые или эбонитовые кюветы с небольшой толщиной просвечиваемых стенок.

**Проведение измерений.** Настройка анализирующей аппаратуры при регистрации излучений сцинтилляционным или пропорциональным детектором производится так же, как и при флуоресцентном анализе. Поскольку порядковые номера элементов, используемых при анализе парных мишеней, отличаются не более чем на одну-две единицы, спектры амплитудного распределения импульсов для обеих мишеней близки, и поэтому интенсивность излучения можно измерять при неизменном положении порогов дискриминатора. Ширину окна амплитудного анализатора берут приблизительно равной ширине пика амплитудного распределения импульсов на половине его высоты. При большей ширине окна соотношение между полезным и мешающим излучениями ухудшается. Меньшая ширина окна приводит к уменьшению измеряемых потоков фотонов и предъявляет более жесткие требования к стабильности работы электронной схемы, так как небольшое смещение максимума амплитудного распределения импульсов существенно сказывается на измеряемом значении потока излучения.

Эквивалентную пробу готовят из любого материала, не содержащего мешающих элементов. Удобно проводить анализ, используя в качестве эквивалентной пробы набор пластинок из алюминия, эбонита, плексигласа и т. д. Однако вследствие отличия состава такой эквивалентной пробы от исследуемой обработку результатов измерений нужно проводить по формуле (2.82) с учетом возможных изменений значения  $\Delta_0$ . Поскольку точный учет значения  $\Delta_0$  при резко различных составах исследуемой и эквивалентной проб произвести трудно, особенно при анализе проб с низкими концентрациями определяемого элемента, в качестве эквивалентной пробы обычно используют одну из проб анализируемой партии с точно установленным содержанием исследуемого элемента.

Измерение проб можно проводить с неизменным значением поверхностной плотности слоя эквивалентной или исследуемой проб. Для приблизительного уравнивания потоков фотонов  $N_{2\text{экв}}$  и  $N_2$  при установке эквивалентной и исследуемой проб изменяют толщину слоя эквивалентной пробы. Однако при анализе элементов с небольшими порядковыми номерами, когда порошковые пробы готовят в виде тонких слоев путем разбавления, такой способ очень неудобен, так как требует повторного приготовления проб. В этом случае значительно проще уравнивать скорости счета при изменении толщины эквивалентной пробы.

После уравнивания потоков фотонов (с точностью до 5–10 %) от мишени с меньшей энергией фотонов при установке эквивалентной и исследуемой проб измеряют величины, входящие в расчетную формулу. Сначала все измерения потоков фотонов делают с одной мишенью, а затем с другой мишенью. Экспозицию наблюдений выбирают, исходя из требуемой статистической точности измерений. Поверхностную плотность слоя пробы определяют при взвешивании. Отношение массовых коэффициентов ослабления излучений эквивалентной пробы находят из выражения  $\mu_{1\text{экв}}/\mu_{2\text{экв}} = (E_2/E_1)^3$  или по результатам анализа пробы, не содержащей определяемого элемента. Коэффициент  $A_i$  в расчетной формуле (2.83) определяют экспериментально по измерениям стандартного образца. Поскольку коэффициент  $A_i$  слабо зависит от интенсивности излучения мишеней и параметров анализирующей аппаратуры, повторные определения его проводят только при значительных изменениях условий проведения анализов. При измерении проб с резко различными составами наполнителя расчет содержания определяемого элемента проводят по формуле (2.82) с учетом дополнительного члена  $\Delta_0$ . Для этого предварительно находят зависимость  $\Delta_0 = f(\mu_{2\text{пр}})$  путем измерения проб различного вещественного состава.

Последовательность измерений при анализе растворов аналогична. Поскольку содержание анализируемого элемента в растворе обычно определяют в граммах на литр, в расчетную формулу вместо поверхностной плотности пробы входит толщина просвечиваемого слоя раствора.

Существенно упрощается проведение абсорбционного анализа при регистрации излучений полупроводниковым спектрометром с высоким энергетическим разрешением. В связи с четким разделением  $K_{\alpha}$  и  $K_{\beta}$ -линий характеристического излучения мишени не требуется применения селективных фильтров. Кроме того, при использовании комбинированной мишени, состоящей из двух элементов с энергиями фотонов  $K_{\alpha}$ -излучения больше  $E_1$  и меньше  $E_2$  энергии края поглощения определяемого элемента, имеется возможность одновременного измерения потоков фотонов  $N_1$  и  $N_2$  после прохождения их через исследуемую пробу. Абсорбционный анализ на некоторые тяжелые элементы можно проводить с одной мишенью, приготовленной из элемента с энергиями фотонов характеристического излучения  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$ , расположенными по разные стороны К-края поглощения определяемого элемента.

Применение анализирующей аппаратуры с полупроводниковым детектором существенно улучшает соотношение между полезным и мешающими излучениями, что повышает точность анализа и расширяет интервал определяемых концентраций при использовании одной и той же эквивалентной пробы. Одновременно имеется возможность более точного учета мешающих излучений посредством измерения потоков излучения в участках спектра, расположенных вблизи максимумов  $K_{\alpha}$ -линий характеристического излучения элементов мишени.

#### 2.11.6. Оценка погрешностей

Оценку аналитических возможностей абсорбционного метода можно произвести, рассмотрев основные погрешности анализа, которые могут быть разделены на статистические, аппаратные и методические, а также погрешности, связанные с приготовлением проб.

Для небольших содержаний анализируемого элемента статистическая погрешность анализа, обусловленная флуктуациями измеряемых скоростей счета, определяется выражением (2.87) и зависит от коэффициента поглощения пробы, потока фотонов  $K_{\alpha}$ -излучения мишени, времени измерений и величины коэффициента  $A_i$ . Утроенное значение этой погрешности приблизительно определяет статистический предел определения. Как показывают теоретические расчеты, подтвержденные экспериментально, при проведении анализа с радионуклидным источником  $^{170}\text{Tm}$ , активностью 0,1–0,2 г-экв Ra и двухразовых одноминутных измерениях потоков фотонов, входящих в расчетную формулу (2.83), статистический предел определения метода при анализе порошковых проб в зависимости от порядкового номера элемента и состава пробы равен 0,01–0,2 %. При исследовании растворов предел определения приблизительно на порядок ниже, что объясняется более низким значением коэффициента поглощения растворов. В случае проведения анализа по К-краю поглощения при одной и той же первоначальной скорости счета излучения мишени чувствительность метода ухудшается с уменьшением порядкового номера анализируемого элемента. Подставляя в выражение (2.85) значение коэффициента  $A_i$  из (2.79) и учитывая, что значение  $S_Z/(S_Z-1)$  слабо зависит от порядкового номера определяемого элемента, получаем

$$\sigma_{C_i} \approx \mu_{1H} / \beta \mu_{1Z} \sqrt{N_{01}} \quad (2.92)$$

Следовательно, при постоянном значении  $N_0$  погрешность пропорциональна отношению массовых коэффициентов поглощения наполнителя пробы и исследуемого элемента для излучения мишени с большей энергией фотонов. Порядковые номера определяемых при абсорбционном анализе элементов близки к порядковым номерам элементов мишеней, поэтому, воспользовавшись зависимостью для случая, когда в состав наполнителя пробы входят в основном элементы с относительно небольшими порядковыми номерами, получим

$$\sigma_Z = \sigma_{Z_0} (Z_0 / Z)^3, \quad (2.93)$$

где  $\sigma_Z$  и  $\sigma_{Z_0}$  – погрешности анализа при определении элементов с порядковыми номерами  $Z$  и  $Z_0$  для одного и того же состава пробы.

Так, если предел обнаружения церия ( $Z=58$ ) для данного состава пробы принять равным 0,01 %, то при определении таких элементов, как иттрий ( $Z=39$ ) и медь ( $Z=29$ ) предел обнаружения будет равен соответственно 0,03 и 0,08 %.

При проведении анализа на тяжелые элементы по  $L_{III}$ -краю поглощения несмотря на меньшую величину скачка поглощения предел обнаружения метода близок к пределу, получаемому с данными мишенями при анализе по  $K$ -краю поглощения определяемого элемента. Это объясняется тем, что для тяжелых элементов массовый коэффициент ослабления  $\mu_{1z}$  имеет большую величину, чем для более легких элементов, и значения коэффициентов  $A_i$  оказываются приблизительно одинаковыми для элементов с  $L$ - и  $K$ -краями поглощения, расположенными в интервале  $K_{\alpha}$ -линий данных мишеней.

С увеличением содержания определяемого элемента статистическая погрешность изменяется по-разному в зависимости от состава наполнителя пробы и порядкового номера этого элемента. Для реальных составов проб абсолютное значение погрешности измерений, как правило, возрастает с увеличением содержания определяемого элемента, а относительная погрешность анализа уменьшается и для содержаний, превышающих в десятки раз предел определения, в большинстве случаев составляет 1–2 %.

Аппаратурные погрешности могут быть обусловлены нестабильной работой электронной схемы спектрометра и недостаточно хорошим его временным разрешением. При двухразовых измерениях потоков фотонов в последовательности  $N \rightarrow N_{\text{экр}} \rightarrow N_{\text{экр}} \rightarrow N$  кратковременные нестабильности в работе электронной схемы всегда могут быть выявлены, так как отклонения измеряемых величин от среднего значения обычно не должны превышать удвоенной величины  $\sqrt{N}$ . Если отклонения превышают эту величину, то измерения с данной мишенью могут быть повторены. Медленные изменения ширины окна анализатора или положения максимума амплитудного распределения импульсов, а также изменения параметров схемы в интервале между измерениями при установке одной и другой мишени не приводят к заметным погрешностям анализа.

При больших скоростях счета возможны погрешности анализа из-за просчета импульсов. Если измеряемые потоки фотонов с эквивалентной и исследуемой пробами близки, то просчет импульсов заметно не сказывается на результатах анализа. Для больших содержаний исследуемого элемента просчет импульсов может привести к занижению результатов анализа. Применение эквивалентной пробы с содержанием определяемого элемента, близким к содержанию в анализируемой пробе, практически исключает возможность появления таких погрешностей.

## Глава 3. Активационный анализ

### 3.1. Физические основы

Активационный анализ основан на измерении потока излучения радионуклидов, образующихся в результате ядерных реакций при облучении пробы потоком нейтронов, заряженных частиц или  $\gamma$ -квантов.

При взаимодействии тяжелых заряженных частиц (протонов, дейтронов,  $\alpha$ -частиц и др.), а также нейтронов и  $\gamma$ -квантов с ядрами атомов могут образовываться составные (или промежуточные) ядра путем слияния падающей частицы с ядром-мишенью. Составное ядро неустойчиво, так как оно обладает избыточной энергией; время его жизни  $10^{-13}$ - $10^{-14}$  сек. Переходя в устойчивое состояние, ядро испускает одну или несколько частиц или  $\gamma$ -квантов.

В отличие от заряженных частиц нейтроны легко проникают в ядро даже при малых энергиях. Почти для всех элементов периодической системы наблюдаются реакции радиационного захвата ( $n, \gamma$ ) на тепловых нейтронах, что определяет широкие возможности нейтронно-активационного анализа.

Вероятность ядерной реакции характеризуют так называемым ядерным сечением, или просто сечением  $\sigma$ . Оно представляет собой эффективную площадь сечения ядра элемента для данной реакции; чем выше вероятность процесса, тем больше ядерное сечение. Значение сечения  $10^{-24}$  см<sup>2</sup> принято за единицу и называется барн (б).

При облучении пробы постоянным потоком ионизирующих частиц или  $\gamma$ -квантов количество образовавшихся в пробе атомов радионуклида определяется выражением

$$n = \frac{\Phi \sigma N \theta m}{\lambda M} [1 - \exp(-\lambda t_1)], \quad (3.1)$$

а соответствующая активность (число распадов в секунду) - выражением

$$A(t_1) = \frac{\Phi \sigma N \theta m}{M} [1 - \exp(-\lambda t_1)], \quad (3.2)$$

где:  $A(t_1)$  - активность образовавшегося нуклида через время  $t_1$  после начала активации, расп./сек,

$\Phi$  - плотность потока активизирующего излучения, част./см<sup>2</sup>-сек),

$\sigma$  - сечение активации, б,

$N=6,02 \cdot 10^{23}$  - число Авогадро,

$\theta$  - доля нуклида, участвующего в ядерной реакции в естественной смеси нуклидов определяемого элемента,

$m$  - масса определяемого элемента в пробе, г,

$M$  - массовое число элемента,

$\lambda$  - постоянная радиоактивного распада образующегося нуклида.

Величина  $\sigma N \theta / M = \Sigma$  характеризует активационную способность элемента для рассматриваемой ядерной реакции и называется макросечением активации.

Если постоянную  $\lambda$  выразить через период полураспада  $T_{1/2}$ , то выражение (3.2) примет вид

$$A(t_1) = \Phi m \Sigma [1 - \exp(-0,693 t_1 / T_{1/2})] \quad (3.3)$$

Таким образом, наведенная активность тем выше, чем интенсивнее поток возбуждающего излучения, больше макросечение активации данного элемента и выше его содержание в пробе. Значение наведенной активности зависит также от

времени активации  $t_1$ . Пока  $t_1$  значительно меньше периода полураспада образующегося нуклида, наведенная активность растет практически пропорционально длительности активации, затем ее рост замедляется. Это связано с тем, что по мере накопления атомов радиоактивного нуклида все более заметная доля их распадается. При времени активации, большем 5-6 периодов полураспада, количество распадающихся атомов становится практически равным количеству образующихся, наведенная активность больше не растет, наступает так называемое насыщение.

По окончании облучения в результате радиоактивного распада наведенная активность со временем уменьшается и через время  $t_2$ , называемое временем охлаждения или остывания, будет равна

$$A(t_2) = A(t_1) \exp(-\lambda t_2) = A(t_1) \exp(-0,693t_2 / T_{1/2}) \quad (3.4)$$

Большая часть нуклидов, образующихся при активации, распадается с испусканием  $\beta$ -излучения (электронов или позитронов), имеющего непрерывный спектр. Верхняя граница  $\beta$ -спектра определяется разницей энергий материнского и дочернего ядер. В большинстве случаев  $\beta$ -распад сопровождается испусканием  $\gamma$ -излучения, обусловленного переходом образовавшегося ядра из возбужденного состояния в состояние с меньшей энергией;  $\gamma$ -спектры характерны для каждого нуклида.

Горные породы и руды - сложные по составу объекты, в которых активируется значительное число элементов, поэтому обычно приходится применять сложные способы регистрации излучения интересующих нуклидов. Существуют два основных варианта активационного анализа. Один основан на использовании для селективного измерения активности определяемого нуклида специфических ядерных характеристик элемента (сечение активации, распространенность изотопа), свойств образующихся радиоактивных нуклидов (энергия  $\gamma$ -излучения, период полураспада, схема распада и др.).

Такой анализ получил название инструментального. Он характеризуется обычно высокой производительностью, малой трудоемкостью, возможностью автоматизации аналитического процесса, хотя часто требует сложной электронной аппаратуры.

Другой вариант основан на химическом выделении интересующих радионуклидов из облученной пробы и последующем измерении их  $\beta$ - или  $\gamma$ -активности; он обычно чувствительнее инструментального, но значительно более трудоемок и длителен.

При многоэлементном анализе, чаще используется комбинация этих двух вариантов, заключающаяся в применении относительно простых приемов радиохимического выделения групп элементов с последующими гамма-спектрометрическими измерениями. И при инструментальном, и при радиохимическом варианте содержание элементов определяют относительным способом, сравнивая измеренные активности радионуклида в пробе и стандарте, причем стандарты облучают, обрабатывают и измеряют в тех же условиях, что и пробы.

### **3.2. Нейтронно-активационный анализ**

Среди различных вариантов активационного анализа наибольшими возможностями обладает анализ на тепловых нейтронах.

Возможность облучения проб мощными потоками нейтронов ядерного реактора в сочетании с высокими сечениями активации большинства элементов создают условия для достижения высокой чувствительности анализа.

При активации тепловыми нейтронами можно определять более 70 элементов. Исключение составляют легкие элементы - водород, гелий, литий, бериллий, бор, углерод, азот, кислород, фтор. Низким сечением активации обладают сера, кальций, свинец и некоторые другие элементы.

Для определения легких элементов предпочтительнее использовать анализ на быстрых нейтронах. При высокой энергии нейтронов реакции типа  $(n, p)$ ,  $(n, \alpha)$  или  $(n, 2n)$  наблюдаются практически для всех элементов. Однако при этом достигается более низкая чувствительность по сравнению с активацией на тепловых нейтронах. Это обусловлено более низким сечением активации и наличием конкурирующих ядерных реакций.

При активации тепловыми нейтронами наблюдается эффект самоэкранирования потока нейтронов в пробах, содержащих элементы с высоким сечением поглощения тепловых нейтронов (например, кадмий, самарий, европий, гадолий и некоторые другие); в результате внутренние участки пробы активируются слабее внешних, что приводит к искажению результатов анализа.

При активации проб в реакторе анализ, как правило, проводится по долгоживущим изотопам, и только в лабораториях, расположенных при реакторе, возможен инструментальный анализ по короткоживущим изотопам с доставкой образцов из зоны облучения с помощью пневпочты. В этом случае обеспечивается высокая экспрессность и производительность определений.

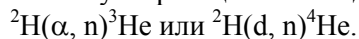
Сущность методики нейтронно-активационного анализа сводится к следующему. Навески исследуемых проб, а также стандартных образцов, помещаемых в ампулы из не-активирующегося материала, укладывают в пенал, который облучают потоком нейтронов в канале реактора. После облучения и некоторой выдержки ("остывания") измеряют спектры излучения образующихся радионуклидов и оценивают содержания определяемых элементов. Поскольку применяется относительный метод измерений, то погрешности, аттестации стандартных образцов в значительной степени определяют точность анализа. Дополнительные погрешности могут возникать из-за неоднородности потока нейтронов в различных участках канала облучения, что приводит к разной активации проб, расположенных в пенале на разной высоте, поэтому стандартные образцы располагают обычно в верхней, средней и нижней частях пенала.

В активной зоне реактора помимо тепловых нейтронов присутствуют и быстрые нейтроны, которые могут вызывать конкурирующие реакции на других элементах с образованием тех же радионуклидов, что и определяемые. Это, естественно, приводит к завышению результатов. Необходимо учитывать и то обстоятельство, что под воздействием тепловых нейтронов происходит деление ядер U, а осколки этого деления представляют собой радионуклиды элементов середины таблицы Менделеева. При выборе условий измерения наведенной активности необходимо обеспечить селективность выделения сигнала определяемого элемента на фоне мешающих.

Решение этой задачи облегчается применением полупроводниковых детекторов с высоким энергетическим разрешением. Повысить селективность удастся также выбором оптимальной длительности "остывания" пробы. Иногда используют источники нейтронов из  $^{252}\text{Cf}$  которые долговечны, имеют относительно высокий выход, низкую интенсивность сопровождающего  $\gamma$ -излучения, малые размеры. Период полураспада  $^{252}\text{Cf}$  2,65 года, эмиссия нейтронов обусловлена спонтанным делением ядер и составляет  $2,34 \cdot 10^9$  нейтр/сек. на 1 мг калифорния.



Относительно интенсивные потоки быстрых нейтронов получают с помощью нейтронных генераторов. Основные элементы генератора - источник ионов дейтерия, ускорительная трубка, генератор высокого напряжения и мишень. При этом используют реакции взаимодействия дейтерия с дейтерием или тритием:



Для получения ионов дейтерия в ионный источник вводят молекулярный дейтерий и подвергают ионизации. Ионы дейтерия направляются электрическим полем в ускорительную трубку, где они получают необходимую энергию. Мишень обычно изготавливают из титана или циркония, содержащих дейтерий или тритий. Используют отпаянные или откачиваемые трубки. Генераторы с отпаянными трубками более компактны и обычно эксплуатируются в импульсном режиме; потоки нейтронов достигают  $10^7$ - $10^8$  нейтр/сек.

Получение интенсивных потоков нейтронов возможно также в результате ядерных реакций или деления некоторых тяжелых элементов.

Обычно используются реакции типа  $(\alpha, n)$  или  $(\gamma, n)$ . Период полураспада таких источников определяется соответствующим нуклидом, а выход нейтронов - активностью первичного источника, энергией его излучения и характером ядерной реакции.

В источниках фотонейтронов обычно используют реакцию  ${}^9\text{Be}(\gamma, n){}^8\text{Be}$ . Источник из  ${}^{124}\text{Sb}$  окружают мишенью из Be. Возникающие при этом нейтроны имеют энергию около 24 Кэв. Из-за низкой плотности потока нейтронов чувствительность анализа при этом составляет  $n \cdot 10^{-10}\%$ , а круг определяемых элементов ограничен.

### **3.3. Гамма-активационный анализ**

Активация  $\gamma$ -квантами высоких энергий имеет ряд преимуществ по сравнению с активацией тепловыми нейтронами. Это и высокая представительность анализа за счет возможности анализа проб больших навесок, отсутствия эффекта самоэкранирования, большая производительность и экспрессность определений, поскольку при активации в основном образуются нуклиды с малым периодом полураспада, повышенная селективность, обусловленная пороговым характером фотоядерных реакций.

Чаще всего для активации применяется излучение с энергией  $\gamma$ -квантов до 30 Мэв. Значение пороговой энергии квантов, при которой возникает ядерная реакция, зависит от элемента. Как правило, основные порообразующие элементы имеют более высокий порог активации, чем большинство интересующих практику цветных, редких и благородных металлов, что позволяет за счет рационального выбора энергии  $\gamma$ -квантов существенно снизить влияние матрицы на результаты анализа.

В качестве источников активирующего излучения обычно применяют ускорители электронов различных типов: бетатроны, микротроны, линейные ускорители; для активации используют тормозное излучение, возникающее при бомбардировке электронами мишеней из тяжелых металлов.

Для иллюстрации возможностей гамма-активационного анализа приведем в качестве примера некоторые характеристики установки, предназначенной для определения золота и ряда сопутствующих ему элементов на одном из крупных золоторудных месторождений. Анализ золота основан на облучении проб большой массы (500 г) в пучке тормозного излучения линейного ускорителя электронов и

измерении  $\gamma$ -излучения короткоживущего изомера  $^{197}\text{Au}$ . Аналитический комплекс включает: ускоритель электронов, систему транспортировки проб, сцинтилляционный гамма-спектрометр, блоки управления и обработки информации; процесс анализа полностью автоматизирован. Производительность установки достигает 700 анализов в смену. Верхняя граница тормозного излучения при определении золота составляет 8 Мэв; предел обнаружения около 0,5 г/т. Анализ на сопутствующие элементы осуществляется при облучении проб тормозным излучением с верхней границей в 22 Мэв. Измерение наведенной активности производится полупроводниковым спектрометром.

### **3.4. Альфа-активационный анализ**

Проникновению в ядро заряженной частицы препятствует кулоновский барьер, поэтому активация заряженными частицами используется главным образом для анализа легких элементов.

Проникающая способность  $\alpha$ -частиц мала, что приводит к активации лишь тонкого поверхностного слоя пробы. При облучении  $\alpha$ -частицами с энергией 5-5,5 Мэв наблюдается заметная активация алюминия и в меньшей степени - бора, магния и фосфора. Образующийся в результате ядерной реакции  $^{27}\text{Al}(\alpha, n)^{30}\text{P}$  радионуклид имеет период полураспада 2,56 мин и испускает позитроны с максимальной энергией 3,24 Мэв. Оптимальное время активации 5 мин; за это время наведенная активность достигает 75% максимальной. Для определения Al в пробах горных пород и руд могут быть использованы  $\alpha$ -источники  $^{238}\text{Pu}$  или  $^{210}\text{Po}$ . При источнике активностью в 15 мКи и измерении  $\beta$ -активности на сцинтилляционном счетчике предел обнаружения составляет 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; наличие в пробе 2% В, 4% Mg или 6% P приводит к завышению результатов определения Al на 1%.

## **Глава 4. Методы анализа, основанные на поглощении или рассеянии излучений и на измерении излучений, сопровождающих ядерные реакции**

Группа методов, основанных на поглощении (или рассеянии) различных видов излучений анализируемой средой, находит применение для анализа сравнительно простых по составу руд и продуктов их переработки. Эти методы характеризуются, как правило, невысокой селективностью, но из-за экспрессности и простоты проведения анализа их можно с большой эффективностью использовать в комплексе с другими методами для решения некоторых аналитических задач.

### **4.1. Нейтронно-абсорбционный метод анализа**

Нейтронно-абсорбционный метод применим для анализа руд и горных пород на элементы, ядра которых обладают высоким сечением захвата или рассеяния медленных нейтронов.

При нейтронно-абсорбционном анализе через исследуемую пробу пропускают поток медленных нейтронов, и по степени ослабления этого потока оценивают содержание анализируемого элемента в пробе.

Как видно из данных (табл. 4.1), высоким сечением захвата тепловых нейтронов обладают ядра элементов: Gd, В, Cd, Li и некоторых других. Более высокое сечение рассеяния тепловых нейтронов характерно, например, для H, Cl и Fe.

**Эффективные сечения поглощения и рассеяния тепловых нейтронов различными элементами**

| Элемент | Сечение поглощения $\sigma$ , бари | Сечение рассеяния $\sigma$ , бари | Элемент | Сечение поглощения $\sigma$ , бари | Сечение рассеяния $\sigma$ , бари |
|---------|------------------------------------|-----------------------------------|---------|------------------------------------|-----------------------------------|
| H       | 0,33                               | 81,4                              | K       | 1,97                               | 2,0                               |
| Li      | 70                                 | 1,2                               | Ca      | 0,43                               | 3,2                               |
| B       | 753                                | 4,4                               | Mn      | 12,6                               | 2,0                               |
| C       | $4,5 \cdot 10^{-3}$                | 5,5                               | Fe      | 2,43                               | 11,8                              |
| N       | 1,78                               | 11,4                              | Cd      | 240                                | -                                 |
| O       | $0,2 \cdot 10^{-3}$                | 4,24                              | In      | 190                                | -                                 |
| Na      | 0,49                               | 3,6                               | Sm      | 6500                               | -                                 |
| Mg      | 0,06                               | 3,7                               | Eu      | 4500                               | -                                 |
| Al      | 0,21                               | 1,5                               | Gd      | 44 000                             | -                                 |
| Si      | 0,13                               | 2,4                               | Dy      | 1100                               | -                                 |
| P       | 0,19                               | 3,6                               | Hg      | 380                                | -                                 |
| S       | 0,49                               | 1,2                               | Pb      | 0,17                               | 11,4                              |
| Cl      | 31,6                               | 15                                |         |                                    |                                   |

В табл. 4.2 приведены расчетные значения концентрации некоторых элементов, эквивалентные по эффекту поглощения тепловых нейтронов содержанию 0,1 % В.

Нейтронно-абсорбционным методом можно определять тот или иной элемент, если в исследуемых пробах нет мешающих элементов концентрации 0,1% В в соизмеримых по нейтронному эффекту количествах. Так, при проведении анализа на В приходится особо учитывать мешающее влияние Cl, поскольку последний может встречаться в месторождениях осадочного происхождения в значительных концентрациях (свыше 50 %).

Другой источник погрешностей при нейтронно-абсорбционном анализе – присутствие в исследуемых пробах элементов, ядра которых обладают высоким сечением рассеяния медленных нейтронов особенно это относится к водороду.

Таблица 4.2.

**Концентрации элементов, эквивалентные по поглощению тепловых нейтронов концентрации 0,1% В**

| Элемент | Концентрация, % | Элемент              | Концентрация, % |
|---------|-----------------|----------------------|-----------------|
| Li      | 0,6             | Hg                   | 3,4             |
| Cl      | 6,8             | In                   | 4,0             |
| Mn      | 27,0            | Редкие земли (по Gd) | 0,02            |
| Cd      | 0,3             |                      |                 |

Наличие в пробах элементов, рассеивающих нейтроны, приводит к завышению результатов анализа, которое обусловлено тем, что в результате рассеяния нейтронов происходит их дополнительное замедление, и возрастает путь, проходимый нейтронами в пробе. Это приводит к увеличению вероятности поглощения

нейтронов. Кроме того, в результате рассеяния часть нейтронов выводится из пучка нейтронов, проходящего через исследуемую пробу.

Для проведения анализа нейтронно-абсорбционным методом разработана аппаратура на ионизационном и сцинтилляционном детекторах нейтронов.

В качестве сцинтилляторов в детекторах применяют либо литиевые стекла, обогащенные нуклидом  ${}^6\text{Li}$ , либо соединения  $\text{ZnS+B}$ . Соединения  $\text{ZnS+B}$  уступают стеклам в эффективности регистрации медленных нейтронов, но нечувствительны к  $\gamma$ -излучению, создающему дополнительный фон при измерениях.

Применение в аппаратуре высокоэффективных сцинтилляционных детекторов дало возможность применять для нейтронно-абсорбционного анализа мало-мощные источники нейтронов с выходом порядка  $10^5$  нейтр./сек.

При нейтронно-абсорбционном анализе используют относительный способ измерений, когда содержание анализируемого элемента в исследуемой пробе оценивается по сравнению с содержанием этого же элемента в стандарте. Анализируемые и стандартные пробы измеряют в одних и тех же условиях.

Исследуемую пробу помещают между блоком замедлителя и детектором нейтронов либо в плоском контейнере (проба расположена над детектором нейтронов), либо в фигурном контейнере (исследуемая проба размещена сверху и сбоку вокруг детектора).

Прежде чем приступить к анализу исследуемых проб на В, Сd или другие элементы с высоким сечением захвата медленных нейтронов, необходимо проградуировать установку, т.е. при выбранных условиях измерений определить зависимость скорости счета от содержания анализируемого элемента в стандартных пробах с минеральным составом, близким к составу исследуемых проб. В некоторых случаях при массовых анализах руд месторождения в качестве стандартных проб можно использовать тщательно проанализированные пробы этого же месторождения.

Установку градуируют, измеряя количество импульсов на выходе счетчика при последовательной установке стандартных проб с различной концентрацией анализируемого элемента. Для каждой стандартной пробы определяют относительное количество импульсов  $N_{\text{отн}}$ , причем за 100 % принимают количество импульсов  $N_0$ , соответствующее измерению пустой пробы:

$$N_{\text{отн}} = (N/N_0)100\%. \quad (4.1)$$

На основании полученных результатов строят градуировочный график. Для этого по оси ординат откладывают относительное количество импульсов  $N_{\text{отн}}$ , а по оси абсцисс – соответствующее ей содержание анализируемого элемента в стандартной пробе, приведенное к одной навеске  $P$ , по формуле

$$Q_{\text{прив}} = Q_{\text{ст}} P_{\text{ст}} / P_{\text{ср}}, \quad (4.2)$$

где  $Q_{\text{ст}}$  – содержание анализируемого элемента, в данном случае  $\text{B}_2\text{O}_3$ , в стандартной пробе,

$P_{\text{ст}}$  – навеска стандартной пробы,

$P_{\text{ср}}$  – средняя навеска стандартных проб.

Примерный вид градуировочных графиков при анализе на бор для различных навесок проб показан на рис. 4.1.

Подобные графики дают возможность определять содержание искомого элемента в пробе. Для этого достаточно измерить количество импульсов при установке анализируемой пробы и вычислить для нее относительное количество импульсов по формуле:

$$N_{\text{отн}} = (N_x/N_0)100\%. \quad (4.3)$$

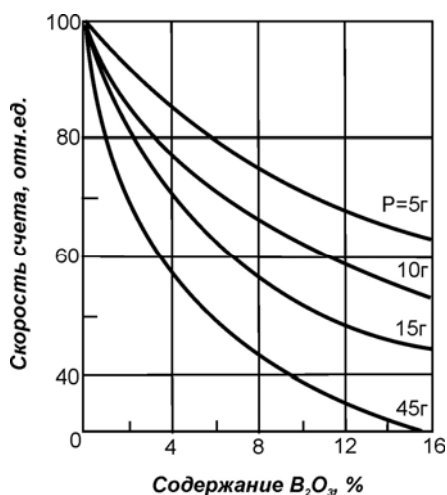


Рис. 4.1. Эталонировочные графики при анализе на бор

По значению  $N_{отн}$ , соответствующему содержанию искомого элемента в стандартной пробе (в аналогичных условиях измерений), определяют содержание анализируемого элемента в пробе:

$$Q_x = Q_{ст} P_{ст} / P_x \quad (4.4)$$

Статистические погрешности определений  $\sigma_{отн}$  при этом определяются как

$$\sigma_{отн} = \left( \sqrt{N_0 / t_0 + N_x / t_x} / N_0 \right) 100\% \quad (4.5)$$

где  $t_0$  и  $t_x$  – соответственно длительность измерения пустой и исследуемой проб.

Анализ выражения показывает, что точность определений зависит от регистрируемого количества импульсов, длительности измерений и содержания анализируемого элемента в пробе. При использовании Po-Be-источника активностью по полонию 1 МБк и времени измерений 3 мин статистическая погрешность анализа на В составляет  $\pm 10$  отн.% для содержания В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> выше  $n \cdot 10^{-1}\%$ .

Присутствие в исследуемой пробе элементов, ядра которых обладают высоким сечением рассеяния медленных нейтронов (в особенности водорода), несколько завышает результаты определения элементов с высоким сечением захвата медленных нейтронов.

Учет влияния влажности пробы можно осуществить по следующей формуле:

$$Q_{ист} = Q_x^\phi / (1 + b\eta) \quad (4.6)$$

где  $Q_{ист}$  – истинное содержание анализируемого элемента в пробе,

$b$  – относительная погрешность определения искомого элемента на 1% содержания Н<sub>2</sub>О,

$\eta = (Q_x^{пл} - Q_x^\phi) / a$  – содержание воды в исследуемой пробе, %,

$Q_x^{пл}$  и  $Q_x^\phi$  – содержание анализируемого элемента, определенное по результатам измерений исследуемой пробы в плоской и фигурной геометрии,

$a$  – абсолютная погрешность определения искомого элемента в пробе при плоской геометрии измерений на 1 % Н<sub>2</sub>О.

При оптимальных условиях измерений содержание воды в пробе можно оценить нейтронно-абсорбционным методом достаточно точно. Эти измерения представляют самостоятельный интерес и могут проводиться в пробах, которые не содержат заметных концентраций элементов, сильно поглощающих нейтроны.

Предел обнаружения составляет примерно 1 %  $\text{H}_2\text{O}$ . При влажности образцов 10–20 % погрешность определений содержания  $\text{H}_2\text{O}$  в них не превышает 5–10 отн. %.

Селективность нейтронно-абсорбционного метода анализа можно несколько повысить, используя явление резонансного поглощения нейтронов определенной энергии ядрами некоторых элементов. Так, высоким сечением поглощения 7000 бари для нейтронов с энергией 134 эВ обладают ядра  $\text{Co}$ . Резонансное сечение поглощения 27 000 бари для нейтронов с энергией 1,45 эВ имеют ядра  $\text{In}$ ; нейтроны с энергией 5,2 эВ поглощаются ядрами  $\text{Ag}$  (сечение 7600 б) и т. д.

В качестве детекторов резонансных нейтронов можно использовать индикаторы, изготовленные из материала определяемого элемента. Наведенная активность индикатора оценивается в этом случае по  $\beta$ - или  $\gamma$ -излучению обычными радиометрическими приемами. Из материала исследуемого элемента на пути потока нейтронов устанавливают фильтры, поглощающие резонансные нейтроны.

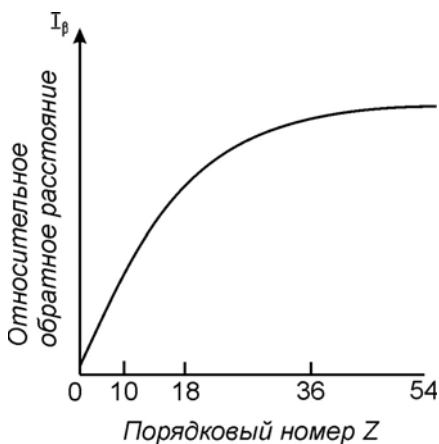
На основании сопоставления результатов двух последовательных измерений исследуемой пробы (при ее облучении полным потоком нейтронов и потоком нейтронов, прошедших через фильтр) можно оценивать содержание исследуемого элемента с резонансным сечением поглощения нейтронов даже при наличии в пробе других элементов с высоким сечением захвата нейтронов.

#### **4.2. Метод, основанный на регистрации бета-частиц, отраженных анализируемой средой**

Явление рассеяния  $\beta$ -излучения анализируемой средой можно использовать для определения в сравнительно простых многокомпонентных средах элементов с большими и средними порядковыми номерами:  $\text{Pb}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Fe}$  и др.

Обратное рассеяние  $\beta$ -излучения атомами различных элементов – следствие многократного рассеяния  $\beta$ -частиц ядрами атомов и торможения  $\beta$ -частиц при их взаимодействии с электронными оболочками атомов. При взаимодействии с атомами легких элементов вероятность многократного рассеяния  $\beta$ -частиц и выхода их из среды в обратном направлении меньше, чем при взаимодействии  $\beta$ -частиц с атомами тяжелых элементов.

На рис. 4.2 приведена зависимость обратнорассеянного  $\beta$ -излучения  $\text{Sr}$ - $\text{Y}$ -источника от порядкового номера элемента рассеивателя.



**Рис. 4.2.** Зависимость интенсивности обратнорассеянного  $\beta$ -излучения от порядкового номера  $Z$  вещества

Для проведения анализов применяют весьма простую аппаратуру. Структурная схема измерений приведена на рис. 4.3.

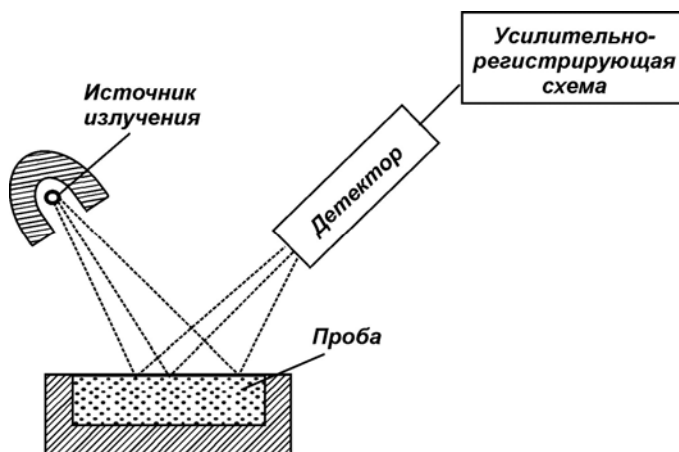


Рис. 4.3. Структурная схема измерений при анализе по способу отражения  $\beta$ -частиц

В качестве источника  $\beta$ -частиц чаще всего применяют нуклиды Sr–Y (максимальная энергия  $\beta$ -частиц 2,18 МэВ).

Содержание анализируемого элемента в пробе оценивают относительным методом, используя стандартные препараты при строгом соблюдении геометрических условий измерений. Важное достоинство метода – экспрессность и простота проведения анализов.

Низкая селективность ограничивает возможность метода. Так, при определениях этим методом содержания Fe в железных рудах результаты анализа в большой степени зависят от содержания в рудах породообразующих элементов (например, Ca), а также от содержания элементов группы Fe–Mn, Cr и др.

Некоторого улучшения избирательности метода и повышения его чувствительности достигают при фильтрации отраженного  $\beta$ -излучения. Поскольку  $\beta$ -частицы, рассеянные более легкими элементами, обладают меньшей энергией, чем  $\beta$ -частицы, отраженные более тяжелыми элементами, то размещение на пути отраженных  $\beta$ -частиц фильтров-поглотителей позволяет несколько увеличить долю регистрируемых частиц, отраженных от более тяжелого компонента.

При использовании фильтров с оптимальной поверхностной плотностью зависимость обратнорассеянного  $\beta$ -излучения от содержания анализируемого элемента в пробе оказывается близкой к линейной в широком диапазоне концентраций определяемого элемента.

Рациональным приемом является дополнительная фильтрация первичного пучка  $\beta$ -частиц, позволяющая сузить энергетический спектр падающего излучения. Это облегчает выбор оптимальных условий облучения анализируемых проб  $\beta$ -частицами данной энергии.

Измерение  $\beta$ -частиц, отраженных исследуемой средой, позволяет быстро оценивать эффективный атомный номер среды  $Z_{эф}$ . Под  $Z_{эф}$  имеют в виду порядковый номер такого элемента, который в одинаковых условиях измерений при взаимодействии с  $\beta$ -излучением дает тот же эффект, что и исследуемая среда.

Знание этого параметра, который в какой-то степени характеризует вещественный состав среды, облегчает учет влияния состава при проведении анализов руд или горных пород другими методами, в частности, рентгенорадиометрическим.

#### **4.3. Методы анализа, основанные на поглощении или рассеянии гамма-излучения анализируемой средой**

Для ускоренной оценки содержания некоторых тяжелых элементов в относительно простых легких средах применяют метод, основанный на измерении поглощающей способности анализируемых проб при их просвечивании потоком  $\gamma$ -квантов определенного спектрального состава. Основой этого метода является то, что коэффициент фотоэлектрического поглощения  $\tau$   $\gamma$ -квантов в значительной степени зависит от порядкового номера  $Z$  поглощающего элемента

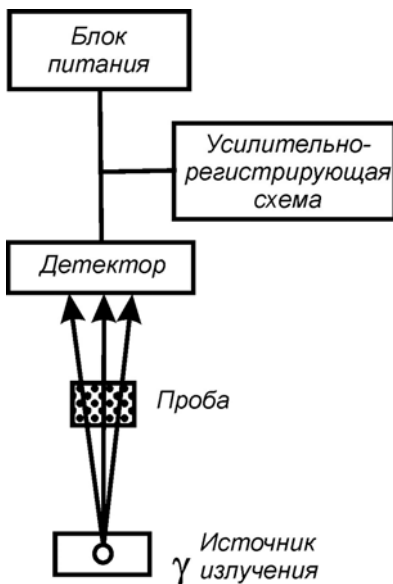
$$\tau = kZ^n, \quad (4-7)$$

где  $n=4-5$ ,

$k$  – постоянный коэффициент, зависящий от энергии  $\gamma$ -квантов.

При использовании источников низкоэнергетического  $\gamma$ -излучения (с энергией  $\gamma$ -квантов до сотен килоэлектронвольт) преобладающий эффект их взаимодействия со средой – фотоэлектрический эффект, поэтому основной вклад в поглощение  $\gamma$ -излучения вносят присутствующие в просвечиваемой пробе тяжелые элементы.

Установка для проведения анализа включает коллимированный источник  $\gamma$ -излучения и детектор  $\gamma$ -излучения с усилительно-регистрающей схемой к нему. Кювету с исследуемой пробой устанавливают на пути  $\gamma$ -излучения от источника к детектору (рис. 4.4).



**Рис. 4.4. Структурная схема измерений при анализе по способу поглощения  $\gamma$ -излучения.**

Проведению анализов с помощью подобной аппаратуры предшествует процесс градуирования, который заключается в определении зависимости показаний гамма-радиометра от концентрации определяемого элемента при измерении проб с известным содержанием в них определяемого элемента. При этом учитывается



объемная плотность сухих проб или соотношение твердой и жидкой фаз в пульпах. Пользуясь полученными зависимостями, чаще всего представленными в графической форме, можно по результатам измерений поглощения  $\gamma$ -излучения исследуемыми пробами оценивать содержание в них определяемого элемента.

При анализе достаточно однородных проб со сравнительно высоким содержанием определяемого элемента метод обеспечивает удовлетворительную точность определений. В бинарных смесях этим методом быстро оценивают содержание W, Hg. Метод применяют для анализа тяжелых элементов (например, Pb) в продуктах обогащения.

Содержание некоторых тяжелых элементов в легких средах можно определять на основании изменения потока  $\gamma$ -квантов, отраженных анализируемой средой. При этом применяют простую аппаратуру, состоящую из источника первичного  $\gamma$ -излучения и прибора, регистрирующего излучение, отраженное анализируемой пробой. Как и в методе, основанном на отражении  $\beta$ -частиц, в описываемом методе используют зависимость отраженного  $\gamma$ -излучения от эффективного атомного номера среды  $Z_{\text{эф}}$ .

Метод отражения  $\gamma$ -излучения используют для ускоренной оценки содержания Fe, Mn и некоторых других элементов в рудах однородного состава. В некоторых случаях для ускоренной оценки содержания тяжелых элементов применяют метод, основанный на использовании резкой зависимости эффективного сечения когерентного (рэлеевского) рассеяния  $\gamma$ -квантов от эффективного атомного номера вещества.

Для  $\gamma$ -квантов малой энергии коэффициент когерентного рассеяния  $\sigma_p$  пропорционален атомному номеру элемента в третьей степени:

$$\sigma_p = kZ^3, \quad (4.8)$$

Коллимированный пучок низкоэнергетического  $\gamma$ -излучения падает на исследуемую пробу, и в зависимости от содержания в ней элементов с высокими атомными номерами изменяется число когерентно рассеянных под углом  $\theta$   $\gamma$ -квантов. Когерентно рассеянные  $\gamma$ -кванты, которые имеют ту же энергию, что и кванты первичного падающего излучения, выделяются с помощью спектрометрической аппаратуры.

Для определения тяжелых элементов (Pb, W, Hg) в пробах руд и продуктах их переработки иногда применяют эмиссионный метод анализа, основанный на регистрации вторичных электронов, испускаемых определяемым элементом под воздействием первичного  $\gamma$ -излучения. При этом для облучения проб используют источники низкоэнергетического  $\gamma$ -излучения – радионуклиды  $^{75}\text{Se}$ ,  $^{133}\text{Ba}$  и др., а для детектирования электронного излучения в основном применяют ионизационные камеры, работающие в интегральном (не импульсном) режиме.

При анализе свинцовых руд экспериментально установлено, что интенсивность вторичного электронного излучения пропорциональна содержанию Pb в пробах, а присутствующие в рудах более легкие элементы (Zn, Cu, Fe) при их концентрации до 10 % практически не искажают результаты анализа. При наличии в рудах элементов с близкими порядковыми номерами их раздельное определение этим методом невозможно.

Среди методов анализа, основанных на поглощении или рассеянии излучений анализируемой средой, высокой избирательностью отличается метод, осно-

ванных на эффекте резонансного поглощения  $\gamma$ -квантов ядрами некоторых элементов (эффект Мессбауэра).

Если излучающие и поглощающие атомы входят в состав кристаллических решеток, то при небольших энергиях переходов испускание и поглощение  $\gamma$ -квантов происходят без потерь энергии на отдачу ядра, так как импульс отдачи передается кристаллу в целом. В этом случае наблюдается резонансное поглощение  $\gamma$ -квантов, характеризующееся исключительной остротой; резонанс может быть нарушен при небольшой скорости смещения источника относительно поглотителя (вследствие эффекта Доплера).

Эффект резонансного поглощения  $\gamma$ -квантов используется для определения содержания оксидного Sn (касситерита) в рудах и продуктах их переработки.

#### **4.4. Методы анализа, основанные на регистрации излучений, сопровождающих ядерные реакции**

Ядерные реакции, как правило, сопровождаются испусканием частиц или  $\gamma$ -квантов. Тип и энергия испускаемого излучения характерны для данной реакции или ограниченного числа реакций, что облегчает идентификацию тех или иных элементов. Методы анализа основаны на возбуждении необходимой ядерной реакции с помощью первичного ионизирующего излучения и регистрации возникающего при этом вторичного излучения.

В отличие от активационных методов, при которых вторичное излучение регистрируется по окончании облучения (активации), в указанных методах регистрация его осуществляется в процессе облучения.

Для надежной регистрации вторичного излучения важно, чтобы оно существенно отличалось от возбуждающего излучения по энергии или типу. Поэтому наибольший интерес представляют реакции  $(\gamma, n)$ ,  $(\alpha, n)$ , а также реакции радиационного захвата  $(n, \gamma)$  и реакции типа  $(n, f)$ ;  $(n, \alpha)$  и  $(n, p)$ .

##### **4.4.1. Фотонно-нейтронный анализ**

Метод основан на измерении нейтронного излучения, возникающего в результате ядерных реакций типа  $(\gamma, n)$ . Характерная особенность этих реакций – существование энергетического порога, определяемого энергией связи нуклонов в ядре. При энергии  $\gamma$ -квантов ниже пороговой сечение реакции для данного нуклида равно нулю, т. е. реакция не протекает. С ростом энергии, начиная с пороговой, сечение растет, достигает максимума (область резонанса), после чего снова падает практически до нуля. Самыми низкими порогами реакции  $(\gamma, n)$  обладают ядра Be и D\*. Для этих элементов реакция  $(\gamma, n)$  может возбуждаться с помощью  $\gamma$ -излучения от радионуклидных источников.

Для возбуждения других элементов требуется источник квантов с энергией свыше 6-7 МэВ.

К настоящему времени отработаны методики определения Be и D. При облучении исследуемых проб  $\gamma$ -квантами с энергией от 1,7 до 2,2 МэВ возникают нейтроны, обусловленные лишь присутствующим в пробе Be. Сечение реакции  ${}^9\text{Be}(\gamma, n){}^8\text{Be}$  для  $\gamma$ -квантов с энергией около 2 МэВ составляет всего лишь  $0,5 \cdot 10^{-3}$  б. Однако вследствие

---

\* Для Be 1,66 МэВ, для D 2,23 МэВ.

большой проникающей способности  $\gamma$ -излучения можно увеличить массу проб, что позволяет частично компенсировать малое значение вероятности взаимодействия ( $\gamma, n$ ). Наиболее удобны  $\gamma$ -источники на  $^{124}\text{Sb}$ , хотя они и обладают сравнительно небольшим периодом полураспада. Для более полного использования  $\gamma$ -излучения источника исследуемую пробу обычно располагают концентрическим слоем вокруг источника. В связи с применением источников жесткого  $\gamma$ -излучения требуются экраны для биологической защиты обслуживающего персонала, а также устройства для дистанционной смены проб и перезарядки источников.

Для регистрации фотонейтронов в анализирующей аппаратуре обычно применяют сцинтилляционные детекторы с люминофорами в виде соединения  $\text{ZnS} + \text{В}$ .

При активности источника  $^{124}\text{Sb}$  порядка 1–2 Гбк существующая аппаратура обеспечивает предел обнаружения в (2-3)·10<sup>-4</sup>% Ве для проб массой 100–150 г и длительности измерений 6–10 мин; верхний предел определяемых концентраций Ве не ограничен.

Возможные искажения результатов анализа могут быть вызваны наличием в пробах элементов В, Li, Cd, редких земель и др., сильно поглощающих медленные нейтроны. Чем выше содержание указанных элементов, тем большая доля фотонейтронов поглощается в самой пробе, занижая результаты анализа. С уменьшением объема и плотности анализируемой пробы влияние поглощающих элементов ослабляется. Погрешности, вызванные поглощением нейтронов, могут быть оценены экспериментально путем измерения искусственных смесей, содержащих определенное количество мешающего элемента. При использовании для анализа проб массой 100–150 г относительные погрешности, связанные с содержанием в пробе 2,5 %  $\text{В}_2\text{O}_3$ , 5 %  $\text{Li}_2\text{O}$  или 0,25 %  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , составляют 10–15%. Эти погрешности уменьшаются до 4–5 % при анализе проб в небольших навесках (10–20 г).

Фотонно-нейтронный метод определения Ве по производительности и оперативности во много раз превосходит химический метод, не уступая ему в точности и чувствительности. При низких и средних концентрациях Ве точность результатов анализа определяется главным образом статистическими погрешностями.

Методика определения D аналогична методике определения Ве. Поскольку порог реакции  $^2\text{D}(\gamma, n)\text{H}^1$  составляет 2,23 МэВ, в качестве источника  $\gamma$ -излучения необходимо использовать  $^{56}\text{Co}$  или  $^{24}\text{Na}$ . При активности источника  $^{24}\text{Na}$  несколько гигаБеккерелей возможны определения от 0,01–0,02 % D в пробах объемом 50 мл с погрешностью 5–10 %.

#### 4.4.2. Альфа-нейтронный анализ

При облучении некоторых легких элементов  $\alpha$ -частицами возможны ядерные реакции типа ( $\alpha, n$ ). В табл. 4.3 приведены данные по выходу нейтронов, возникающих при облучении  $\alpha$ -частицами с энергией 5,3 МэВ мишеней из некоторых элементов в насыщенных для  $\alpha$ -излучения слоях.

Таблица 4.3

**Выход реакции ( $\alpha, n$ ) для некоторых элементов**

| Элементы мишени                                     | Be | B  | F  | Li  | Na  | Mg  | Al   | Si   | C   | K    | N   |
|---|----|----|----|-----|-----|-----|------|------|-----|------|-----|
| Выход нейтронов на 10 <sup>6</sup> $\alpha$ -частиц | 80 | 24 | 12 | 3,6 | 1,5 | 1,4 | 0,74 | 0,16 | 0,n | 0,11 | 0,0 |

Как видно из табл. 4.3, наибольший выход нейтронов наблюдается для Be, В и F. Нейтроны возникают в результате следующих реакций:  ${}^9\text{Be}(\alpha, n) {}^{12}\text{C}$ ,  ${}^{10}\text{B}(\alpha, n) {}^{13}\text{N}$ ,  ${}^{11}\text{B}(\alpha, n) {}^{14}\text{N}$ ,  ${}^{19}\text{F}(\alpha, n) {}^{22}\text{Na}$ . Использовать указанные реакции для анализа можно лишь в тех случаях, когда в исследуемом препарате присутствует один из элементов – Be, В или F, или когда известно содержание двух элементов из трех.

Раздельное определение Be, В и F возможно, если измерять интенсивность  $\gamma$ -излучения, сопровождающего реакции  $(\alpha, n)$  и обусловленного переходом образующихся в результате этих реакций ядер из возбужденного состояния в основное.

При взаимодействии  $\alpha$ -частиц с ядрами Be возникает жесткое  $\gamma$ -излучение с энергией 4,45 МэВ. Реакции  ${}^{19}\text{F}(\alpha, n) {}^{22}\text{Na}$  сопровождаются  $\gamma$ -квантами с энергией 0,62; 1,24 и 1,5 МэВ. При реакции на ядрах В испускаются  $\gamma$ -кванты с энергией 2,3 и 3,8 МэВ.

Регистрируя  $\gamma$ -излучение в соответствующих участках спектра, можно учесть взаимное влияние анализируемых элементов и определить их содержание раздельно. Недостаток такого способа измерения – относительно низкая чувствительность, что связано с наличием значительного вклада  $\gamma$ -излучения всех трех элементов в аппаратурных спектрах в области ниже 2 МэВ, где расположены основные линии  $\gamma$ -излучения В и F.

Достаточно высокая чувствительность и избирательность анализа могут быть получены при одновременных измерениях как нейтронного, так и  $\gamma$ -излучения в соответствующих энергетических областях. На основании этих измерений может быть составлена система из двух или трех уравнений (в зависимости от количества определяемых элементов), решение которой относительно искомым компонентом дает расчетные формулы для определения их содержания.

При использовании источника  ${}^{210}\text{Po}$  активностью 1–2 ГБк предел обнаружения составляет  $n \cdot 10^{-2}\%$  BeO,  $n \cdot 10^{-1}\%$  CaF<sub>2</sub> и  $n \cdot 10^{-1}\%$  В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для 30-минутных измерений.

#### 4.4.3. Методы анализа, основанные на использовании реакций типа $(n, \alpha)$ , $(n, p)$ , $(n, f)$ , $(n, \gamma)$

Реакции типа  $(n, \alpha)$  и  $(n, p)$  идут, как правило, при больших энергиях нейтронов. Исключение составляют реакции на ядрах  ${}^6\text{Li}$ ,  ${}^{10}\text{B}$ ,  ${}^{14}\text{N}$  и  ${}^{35}\text{Cl}$ , которые характеризуются высоким сечением для тепловых нейтронов. Наибольший интерес представляют реакции на Li и В.

При облучении пробы, содержащей Li, медленными нейтронами часть возникающих  $\alpha$ -частиц и ядер трития выходит за пределы пробы и может быть зарегистрирована. Поток этого излучения зависит от содержания Li в пробе. Выход  $\alpha$ -частиц и ядер трития возможен из слоя, не превышающего их максимальную длину пробега (порядка 10 мг/см<sup>2</sup>), поэтому масса пробы, необходимая для анализа, составляет доли грамма.

При облучении исследуемой пробы потоком медленных нейтронов число частиц, выходящих в единицу времени из насыщенного слоя в полупространстве, определяется выражением:

$$n_0 = VMQ\sqrt{A_{\text{пр}}}, \quad (4.9)$$

где  $V$  – постоянный для данных условий измерений коэффициент,  
 $M$  – плотность потока нейтронов, падающего на поверхность пробы,  
 $Q$  – содержание Li в пробе,  
 $A_{\text{пр}}$  – среднее массовое число.

Обычно пробы одного типа мало различаются по среднему массовому числу. Поэтому  $Q = Cn$ , где  $C$ —градуировочный коэффициент, определяемый путем измерений стандартных проб с известным содержанием  $Li$ ,  $n$  — количество импульсов, обусловленное регистрацией вторичных частиц. Полученные выводы применимы и к анализу  $B$  по реакции  $^{10}B(n, \alpha)^7Li$ .

При использовании  $Po$ – $Be$ -источника нейтронов с выходом  $1,2 \cdot 10^5$  нейтр./сек. возможны определения  $Li$  от 0,5% и выше с относительной погрешностью 5–10% при времени измерений 10–15 мин. При облучении пробы потоком нейтронов плотностью  $10^{10}$  нейтр./( $см^2 \cdot сек.$ ) в реакторе чувствительность определения  $U$  и  $B$  составляет  $5 \cdot 10^{-4}\%$  при относительной погрешности 10%.

Для определения  $U$  и  $Th$  в широком диапазоне их концентраций большими возможностями обладает метод, основанный на регистрации запаздывающих нейтронов. Под воздействием нейтронного облучения в результате реакции  $(n, f)$  происходит деление ядер  $U$  и  $Th$ , и возникают осколки деления с периодами полураспада от десятых долей секунды до минуты. Раздельно определить  $U$  и  $Th$  можно, так как  $^{238}U$  и  $^{232}Th$  делятся под действием быстрых нейтронов, а  $^{235}U$  — под действием медленных нейтронов. При плотности потока облучения в реакторе порядка  $n \cdot 10^{12}$  нейтр./( $см^2 \cdot сек.$ ) предел обнаружения метода составляет  $n \cdot 10^{-7}\%$   $U$  и соответственно  $n \cdot 10^{-5}\%$   $Th$  для пробы массой 10 г.

Высокая избирательность метода объясняется отсутствием в природе других делящихся элементов в ощутимых количествах. Режим анализа: облучение пробы 60 сек., время выдержки 20 сек., время измерения 60 сек.

Для определения ряда элементов в пробах большой массы может быть использована реакция радиационного захвата  $(n, \gamma)$ . В представительных пробах (до нескольких килограммов) этим методом определяют элементы  $Fe$ ,  $Cr$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Cd$ ,  $Hg$  и др. При этом проба облучается замедленными нейтронами, и в результате реакции  $(n, \gamma)$  ядра анализируемых элементов испускают  $\gamma$ -кванты с энергией 6–8 МэВ. Селективные определения отдельных элементов обуславливают необходимость применения гамма-спектрометрической аппаратуры с высокой эффективностью и достаточным энергетическим разрешением в жесткой области  $\gamma$ -спектра. При использовании ампулированного источника с выходом порядка  $n \cdot 10^6$  нейтр./сек. пределы обнаружения определяемых элементов составляют  $n \cdot 10^{-1}\%$ – $n \cdot 10^{-2}\%$ .

## **ЧАСТЬ II. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССОВ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

### **Общие положения**

Рациональная технология добычи и переработки минерального сырья немыслима без знания основных параметров, характеризующих качество сырья на входе и выходе каждого технологического процесса, а для оперативного управления - непосредственно в ходе процесса. Главные из них - содержания основных, попутных и вредных компонентов. Качество руды может определяться двумя путями. Традиционный путь предусматривает отбор представительных проб, пробоподготовку и лабораторный анализ. Наиболее трудоемкая и ответственная операция - представительный отбор проб. При этом, например, представительная проба отбитой горнорудной массы с крупностью куска до 300 мм согласно формуле Чечетга-Ричардса должна составлять десятки тонн. Лабораторный анализ может, а для объективности и должен быть дистанцирован от технологических процессов. К нему предъявляются жестко регламентированные требования как по случайной (по точности), так по систематической составляющей (по правильности) суммарной погрешности (достоверности). Неустраняемым недостатком такого способа оценки качества остается весьма значительный временной разрыв между отбором пробы и получением результата, который в большинстве случаев делает невозможным оперативное управление процессами.

Принципиальными отличиями обладает другой путь - автоматический или полуавтоматический контроль качества непосредственно в ходе технологического процесса без отбора проб. Он открывает возможности оперативного вмешательства в сам ход технологического процесса, не подменяя положенный технологический контроль методами опробования и анализа, а лишь способствуя сокращению их объемов и повышению значимости. При этом вследствие усреднения данных измерений за длительные интервалы времени обеспечивается необходимая представительность, а требования к точности единичного измерения (случайной погрешности) могут быть снижены.

Автоматический контроль качества - область где с наибольшей полнотой раскрываются возможности ядерно-физических методов экспресс-анализа вещества, поскольку в этом случае анализ производится без отбора и подготовки проб. Именно успехи в разработке аппаратуры и методик ядерно-физических методов, их внедрение в практику наряду с началом компьютеризации в 80-90-е гг. стимулировали многочисленные попытки создания систем автоматического управления технологическими процессами. Принципиальная возможность получения достоверной информации о качестве минерального сырья непосредственно в ходе технологического процесса наряду с высокой скоростью обработки данных на ЭВМ послужили необходимыми предпосылками для выдачи рекомендаций по оптимизации процессов. Однако технический уровень решения задач получения и передачи первичной информации был явно недостаточным и, что

самое главное, оказались непроработанными механизмы воздействия на сами технологические процессы. Соответственно широкие программы сводились к решению узко цеховых задач. В настоящее время, когда технические (обработка и передача информации) и технологические (автоматическое регулирование процессов) проблемы достигли достаточного уровня разрешения, на передний план выдвигаются способы получения достоверной исходной информации. Задачи оптимизации технологии производственных процессов реализуются проще, если идти не по пути создания систем, а по пути управления качеством руд поэтапно, используя рациональные гибкие технологии при оперативном контроле качества с помощью ядерно-физических методов. Ниже рассматриваются возможности применения ядерно-физических методов экспрессного анализа руд на разных этапах технологий добычи и переработки в совокупности с используемыми способами воздействия на качество руд.

## **Глава 1. Управление качеством руд при добыче**

Горнодобывающее предприятие производит обработку месторождения в контурах подсчета эксплуатационных запасов по заданной проектным предприятием системе обработки в соответствии с утвержденными технико-экономическими показателями. Одновременно ведется эксплуатационная разведка, задача которой - уточнение контуров рудных тел, прирост запасов по флангам и на глубину, а также погашение отработанных запасов. Поскольку данные разведки постоянно завершаются добычей, отбор проб может ограничиваться исключительно контрольными функциями (от 10 до 20% общего объема), в то время как основная часть объемов опробования должна выполняться ядерно-физическими методами определения содержания в естественном залегании: в скважинах – методами каротажа, по стенкам горных выработок – методами ядерно-физического профилирования (использующийся термин - ядерно-физическое опробование, строго говоря, не отвечает смысловому значению понятия опробования). Требования к достоверности результатов каротажа и профилирования должны отвечать таковым при подсчете запасов. Однако относительная узость задач и привязка к определенным технологическим типам руд заметно облегчает их успешную реализацию. Иначе обстоит дело во время поисково-разведочных и разведочных работ на новых месторождениях. Там методы kernового и бороздового опробования остаются вне конкуренции, поскольку обеспечиваются целым спектром методов многоэлементного лабораторного анализа, среди которых широкое развитие получили ядерно-физические методы [47] при возможности сохранять материал проб для будущих исследований.

К ядерно-физическим методам определения содержания полезного компонента в естественном залегании (скважинах и горных выработках) относятся: радиометрический метод [45], гамма-гамма метод [5], рентгенорадиометрический метод [20], нейтронные методы [6]. Методики и аппаратура для перечисленных методов разрабатывались в первую очередь для решения задач поисков и разведки с выходом на подсчет запасов полезного ископаемого. Их особенности подробно рассмотрены в соответствующей литературе.

На начальном этапе добычи управление качеством руд ведется в направлении геометризации недр с использованием методов геологической разведки. Полученные в результате разведки геологические контуры рудных тел, установленные согласно утвержденным кондициям и служащие основой для выемки руды, не учитывают особенностей принятой системы обработки. Геометризация недр подразумевает определение технологических контуров обработки рудных тел в соответст-

вии с принятой системой на конкретных технологических типах руд. Технологические контуры обеспечивают применение техники и соблюдение безопасности горных работ, поэтому имеют более упрощенную конфигурацию. К тому же разведочные кондиции могут быть пересмотрены в зависимости от экономических условий в отрасли или на предприятии с тенденцией к повышению бортовых и минимальных промышленных содержаний. При этом геологические контуры усложняются. Рудные тела разделяются на более локальные составляющие. Их объединение производится уже с применением коэффициента рудоносности. Таким образом, внутри технологического контура имеет место как внеконтурное (по отношению к геологическому контуру рудного тела), так и внутриконтурное примешивание пород и некондиционных руд. Соответственно при добыче качество руды ухудшается в результате внеконтурного и внутриконтурного разубоживания. Как показывает прогрессивный опыт добычи урановых руд, эффективное отделение разубоживающей массы достигается с применением рациональной технологии добычи и переработки руд, включающей в свой состав селективную отбойку, крупнопорционную сортировку и предварительное обогащение покусковой сепарацией. Указанные технологические процессы базируются на определении качества руды ядерно-физическими методами.

Возможности применения крупнопорционной сортировки и сепарации в соответствии с требованиями ГКЗ РФ [43] должны быть определены путем прогнозной оценки на различных стадиях разведки по данным геологического опробования и ядерно-физических определений содержания в скважинах и горных выработках. Расчет интегральных распределений содержания полезного компонента по интервалам 0,05-0,2 м, 0,5-1 м, 2-5 м в пределах технологического контура отработки рудного тела дает возможность получать предельные технологические показатели покусковой сепарации и крупнопорционной сортировки в разных порциях. По данным прогнозной оценки определяются области применения различных видов отбойки, обеспечивающих эффективность разделения по качеству при крупнопорционной сортировке. К ним относятся селективная отбойка (руда и порода отбиваются раздельно или разделяются в результате одного цикла отбойки) и наиболее распространенная валовая отбойка (руда и порода отбиваются совместно, перемешиваясь при этом). Рациональная технология добычи подразумевает выбор вида отбойки на месте по результатам экспрессного ядерно-физического профилирования и каротажа шпуров, что требует включения геофизических измерений в циклограмму очистных работ и устанавливает для них предельно жесткие временные рамки, на которые поисково-разведочная аппаратура не рассчитана. Ниже рассматриваются ядерно-физические методы, аппаратура и методики контроля качества, отвечающие требованиям горной технологии или перспективные для решения задач такого типа.

### ***1.1. Уточнение контуров выемки при валовой отбойке руды***

Валовая добыча подразумевает отбойку руды в заданном контуре за один прием без разделения на сорта, например, в системах отработки с массовым обрушением, магазинированием и т.д. Контуры определяются эксплуатационной разведкой по данным каротажа вееров скважин, каротажа шпуров и опробования горных выработок. Аппаратурное и методическое обеспечение такое же, как при геологоразведочных работах. Уточнение технологических контуров в процессе валовой добычи в системах с обрушением выполняется путем каротажа взрывных



скважин очистных блоков. Скважины, как правило, бурят восстающего направления для обеспечения стока подземных вод, возможности промывки и продувки перед зарядкой взрывчатым веществом. Каротаж выполняют с применением специальных легких или буровых штанг аппаратурой, используемой при геологоразведочных работах. Запись каротажных диаграмм ведется по обратному «ходу» с прослушиванием на телефон. Контуры рудного тела устанавливаются по величине измеряемого параметра, соответствующего бортовому содержанию. В случаях прерывистого оруденения при обработке данных объединяют рудные и разделяющие их безрудные интервалы с учетом кондиций по минимальному промышленному содержанию и допустимой мощности безрудного пропластка. Уточненные контуры отбойки заносятся в проект отпалки веера скважин, в соответствии с которым выполняют тампонаж безрудных интервалов и зарядку скважин. Качество руды в оперативном плане для очистной бригады не представляет интереса. Данные количественной интерпретации каротажа используются впоследствии для погашения запасов.

Для решения этих задач на урановых и редкометалльных рудах широкое применение находит гамма-каротаж по естественному гамма-излучению U и Th, на калийных рудах - по гамма-излучению изотопа  $^{40}\text{K}$ . На месторождениях мономинеральных руд Fe, Mn, Cr, Ba и др. с относительно простой морфологией рудных тел успешно используется плотностной и селективный гамма-гамма каротаж, для каменных углей и горючих сланцев - микроселективный гамма-гамма каротаж. На сложных по составу рудах цветных и редких металлов используется рентгенорадиометрический каротаж. Нейтронные методы каротажа применяются на месторождениях бора, хромитов, бокситов серы и фосфоритов. Перечисленные выше методы реализуются с применением каротажной аппаратуры РСК-101 или нового комплекса МАК-2000 НПО «Рудгеофизика». Кроме этого ЦНИЛА Восточного ГОКа, ныне НПК «Автоматика и машиностроение» (НПК "АиМ"), г. Желтые Воды (Украина) разработаны и выпускаются: установка для гамма-каротажа радиоактивных руд «Охра-1» и комплекс «Бирюса» для каротажа и опробования бериллиевых руд фотонейтронным методом [4].

В системах с последовательной обработкой очистного пространства камер, лав и блоков контроль очистных работ осуществляется способом профилирования по стенкам горных выработок с шагом 0,1- 0,2 м в сочетании с измерениями в мелких взрывных шпурах диаметром от 36 мм и глубиной до 2,5 м. Широко развит этот вид контроля и при добыче урановых руд. Для исключения мешающего влияния гамма- фона выработки применяются радиометры направленного приема типа РГН-2, ПРН-4 или радиометры с экранами РПЦ-101, ПРШ-4М. Датчиками направленного приема и с оборотными экранами, а также шпуровыми зондами  $\varnothing$  25мм оснащены современные радиометры «Охра-1» [4]. Чувствительность аппаратуры с газонаполненными счетчиками составляет не менее 10 имп/сек., а со сцинтилляционными 350 имп/сек. на 0,01% эквивалентного по гамма-излучению урана ( $U_{\text{э}}$ ), находящегося в равновесии со всеми продуктами распада [13]. Урановый эквивалент смешанных равновесных уран-ториевых руд и калия определяется выражением:

$$U_{\text{э}} = U + 0.4\text{Th} + (2 \cdot 10^{-4})\text{K}.$$

Для оперативного контроля за очистными работами в первую очередь отслеживают внешний контур рудного тела, устанавливают границы рудных пропластков, определяют средние содержания в них, затем объединяют их, включая безрудные интервалы с учетом соблюдения минимального промышленного содержа-

ния. По сути дела, выполняется геологическая интерпретация данных измерений. Технически задача решается так же, как при геологоразведочных работах, но при этом затраты времени не вписываются в циклограммы очистных работ.

Более достоверная информация получается при каротаже взрывных шпуров. Для шпуровых радиометров оптимальны зонды с ударостойким бета-счетчиком СТС-6, который, кроме того, отличается высокой чувствительностью в мягкой области спектра [29]. При измерениях с ним толщина насыщенного слоя уменьшается до 0,3-0,4 м, что способствует более точному определению контактов руды-порода. Использование свинцового фильтра толщиной 2 мм приближает пересчетный коэффициент шпурового зонда к обычной для каротажа величине 115 мкР/час на 0,01% U<sub>э</sub>. Измерения производятся при движении зонда от забоя с шагом 0,2 м и прослушиванием по телефону. Методика интерпретации та же, что и при гамма-каротаже [29]. Очевидно, что получение такого рода информации связано с неоправданно большими затратами времени, поэтому на практике чаще ограничиваются выборочным «прослушиванием» шпуров с помощью головных телефонов. Следует отметить, что серийно выпускаемые «Геологоразведкой» отечественные шпуровые радиометры СРП-96Ш с зондом диаметром 28мм, длиной 1100мм и весом 8кг заметно уступают по эксплуатационным качествам своему аналогу - радиометру «Охра-1» (Украина) и не отвечают требованиям горной технологии.

Контроль очистных работ при отработке руд черных, цветных и редких металлов с использованием рентгенорадиометрической аппаратуры и методик, разработанных для геологоразведочных работ, в силу отмеченных выше причин носит крайне ограниченный характер. Серийные приборы вследствие своей универсальности сложны в эксплуатации, а по габаритам и весу мало приспособлены к работе в действующих очистных выработках, где допустимая минимальная ширина очистного пространства опускается до 0,75 м. У рентгенорадиометрического анализатора РРП-105 ФГУНПП "Геологоразведка", например, вес измерительной головки (блока возбуждения-регистрации) БВДП составляет 3,4 кг при габаритах 220x235x225мм, при том, что пульт имеет вполне приемлемый вес 3,6 кг и габариты 316x90x255мм. В условиях очистных выработок прибор вынуждены обслуживать два человека. Каких-либо надежно действующих устройств установки датчика на стенке или на кровле выработки до сих пор не разработано. Измерения ведут по точкам размеченного профиля на стенках или по кровле. Для измеряемой на точке площади характерна неравномерная "поверхностная чувствительность", имеющая колоколообразную форму с диаметром до 50 мм на уровне ослабления сигнала в два раза. Соответственно непрерывность измерений может быть обеспечена только при шаге по профилю 5 см. Наиболее широко используется методика относительных измерений по способу "стандарт-фона" с вычислением параметра спектральных отношений. Для элементов с  $Z < 30$  в ряде случаев оказывается более предпочтительным способ "спектральной интенсивности". Результаты измерений заносят в журналы. В последних модификациях аппаратуры предусматривается запоминание информации. Последующая интерпретация подразумевает введение поправок, перевод в содержания, объединение и осреднение в пределах рудных интервалов, объединение рудных интервалов с безрудными при условии сохранения минимальных промышленных содержаний. Все это требует определенных временных затрат и не может быть реализовано непосредственно на забое в ходе очистных работ. Наиболее серьезным недостатком серийной аппаратуры остается отсутствие зондовых устройств малого диаметра для каротажа взрывных шпуров.

Для малоглубинных методов ядерно-физического анализа, к которым в первую очередь относится рентгенорадиометрический, характерно влияние так называемого структурного фактора, т.е. зависимости от крупности зерна минерала полезного компонента, (рис. 1.1 [21]). Структурный фактор играет негативную роль, существенно снижая чувствительность измерений. Однако это же обстоятельство позволяет без дополнительных затрат по результатам измерений рентгенорадиометрического каротажа или профилирования выработок одновременно с содержанием компонента оценивать и среднюю крупность зерна рудного минерала. Для этого достаточно помимо основной градуировки аппаратуры, обеспечивающей правильность определений, провести дополнительную градуировку на тонко измельченных до минус 0,04 мм порошковых пробах или моделях на их основе. В дальнейшем интерпретация измерений производится дважды. Содержания, получаемые по основной градуировке, должны сходиться с результатами опробования. Содержания, получаемые с дополнительной градуировкой, имеют значимые систематические отклонения от содержаний по керновому или бороздovому опробованию. Средняя крупность зерна определяется с помощью предварительно полученной корреляционной зависимости между систематическими отклонениями и средней крупностью зерна [50]. Таким образом, используя результат рентгенорадиометрического каротажа, в геологическом разрезе могут быть выделены технологические типы руд по их структурным особенностям. В условиях оловорудного месторождения апоскарнового типа, в частности, удавалось отделять среднезернистые руды в сланцах от тонкозернистых магнетит-касситеритовых руд в скарнах, а последние - от оловоносных гранатов и пироксенов, которые не обогащаются, поскольку олово входит изоморфно в кристаллическую решетку породообразующих минералов. Следует отметить, что морфология рудных минералов и в первую очередь их средний размер является важнейшим параметром технологии глубокого обогащения руд, по которому ведется геотехнологическое картирование.

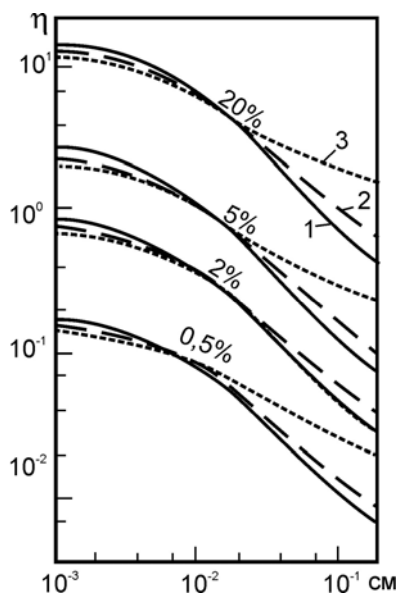


Рис. 1.1. Зависимость измеряемого спектрального отношения  $\eta$  от средней крупности зерен касситерита в искусственных смесях с кварцем и пиритом. Шифры кривых – содержания Sn%, номера кривых соответствуют: 1 - 0,0%; 2 - 10,0; 3 - 30% Fe.

Среди нейтронных методов в производственных условиях поставленные задачи решает только фотонейтронный метод определения бериллия в естественном

залегании с применением аппаратуры «Берилл-3» [5]. В качестве источника гамма-квантов используется изотоп  $^{124}\text{Sb}$  активностью 5-7 мКи, спектр которого имеет интенсивную (выход 50%) линию с энергией 1,67 мэВ. Измеряемая плотность потока фотонейтронов пропорциональна содержанию Ве. На результаты измерений влияют повышенные концентрации радиоактивных элементов, альфа-излучение которых может вызывать на ядрах  $^9\text{Be}$   $\alpha, n$ -реакцию, а также наличие нейтронопоглощающих элементов В, Сd, TR. Влияние влажности и изменения плотности незначительно и поддается учету. В качестве детектора используется светосостав Т-2, включающий сцинтиллятор  $\text{ZnS}(\text{Ag})$  и соединения В, обогащенные до 80% изотопом  $^{10}\text{B}$ . Чувствительность  $\sim 500$  имп/мин. на 1% Ве при фоне 1-2 имп/мин. Предел обнаружения составляет  $6 \cdot 10^{-3}\%$  Ве. Современный уровень разработок представлен комплексом аппаратуры «Бирюса» НПК "АиМ" [4]. Блок детектирования, предназначенный для измерения в шпурах и буровзрывных скважинах, имеет размеры  $\varnothing 35 \times 890$  мм и массу 5 кг. Он входит в состав скважинного устройства массой 70 кг или устройства для забойных измерений массой 4 кг. Регистрирующее устройство весит всего 5 кг.

### **1.2. Оперативное управление селективной отбойкой**

Отработка месторождения по данным геологоразведочных работ уже по своей сути является селективной добычей руды. Очистные работы ведутся внутри технологических контуров, отличающихся от контуров рудных тел из-за основных требований технологии по упрощению конфигурации с сохранением полноты выемки и оставлением охранных целиков. При этом рационально применять технологию, сочетающую способы валовой и селективной отбойки, обеспечивающей полноту выемки и минимальное разубоживание при заданной производительности. Цель селективной отбойки - сохранение соответствия качества руды в отбитых порциях горнорудной массы таковому в естественном залегании. С применением способов раздельной отбойки и откатки устраняется разубоживание руды вследствие примешивания породы при отбойке и загрузке в транспортные емкости. Для этого разработаны специальные способы взрывания, использующие разную детонирующую способность взрывчатых веществ и время замедления детонаторов. Их применение позволяет за один цикл отпалки разделить горную массу: одну часть отбросить в открытое пространство, вторую, разрыхлив, оставить на месте залегания. Селективная отбойка требует предварительного определения контура и качества руды для принятия решения о порядке и способах отбойки, оставлении целиков. Отведенные циклограммой очистных работ лимиты времени не оставляют возможности для привлечения работников других служб на производство измерений и тем более на интерпретацию данных ядерно-физического профилирования или каротажа. Отсюда – специфические требования к ядерно-физической аппаратуре и методикам. Аппаратура должна быть простой в эксплуатации, иметь вес и габариты, позволяющие оператору беспрепятственно перемещаться в подземных горных выработках сложного профиля. Она должна быть пригодна как для профилирования по стенкам горных выработок, так и для каротажа взрывных шпуров диаметром от 36 мм без переукомплектации датчиками.

Разработанная с учетом вышеуказанных требований методика рентгенорадиометрических измерений [34] не имеет аналогов и поэтому излагается ниже с необходимой детальностью. Она базируется на трех основных положениях: 1) объемом обнаружения на рудном забое служат выходы пустой породы (содержание

ниже бортового), 2) измерения носят непрерывный, как при каротаже, характер не по профилям, а в пределах площадей, 3) принимается достаточность полуколичественного выделения породы, руды и богатой руды. Перед измерениями поверхности забоя производят визуальную оценку площадей возможных выходов породы, а также особенностей морфологии рудного тела. В соответствии с ней выполняют непрерывные измерения, по-возможности равномерно перемещая измерительную головку по поверхности забоя и прослушивая сигналы о качестве руды на головные телефоны, с контролем текущих значений измеряемых содержаний на цифровом или стрелочном индикаторе прибора. На поверхности забоя мелом отмечают контуры породы, руды и отдельных рудных пропластков (рис. 1.2). В специальном режиме измерений с непрерывным усреднением параметра, отвечающего содержанию, оценивают качество руды на линейных интервалах, включающих пропластки и отделяющую их от основного рудного тела породу. Превышение среднего содержания над заданным минимальным промышленным позволяет включать пропласток в контур руды. Полученный таким образом контур уточняется на глубину отбойки путем каротажа взрывных шпуров преимущественно в районе выходов пустой породы и вдоль контура (см. рис. 1.2). При подаче зонда в шпур ведут прослушивание на телефоны, а по ходу обратно – непрерывное усреднение результатов измерений. Рудные шпуров обязательно включаются в контур отбойки, который проводят между шпурами в соответствии с установленной ранее на забое границей и данными каротажа. Уточненный контур служит основой для принятия решения о виде и последовательности отбойки, месте забуривания шпуров большого диаметра для образования врубовой щели.

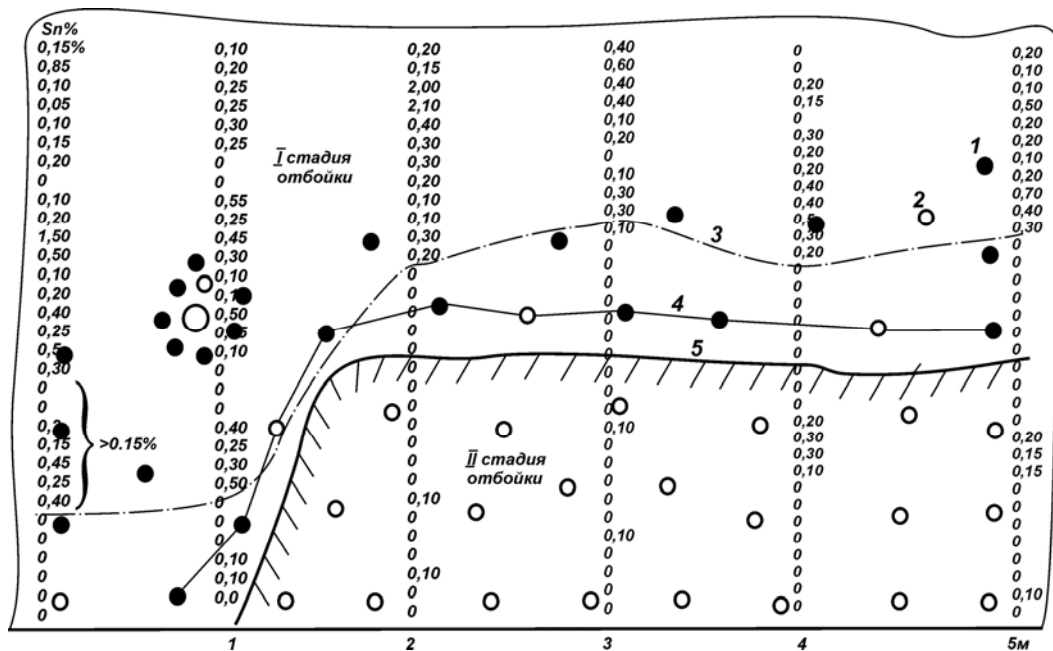
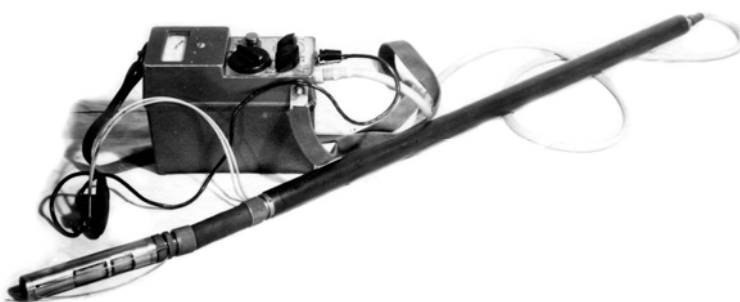


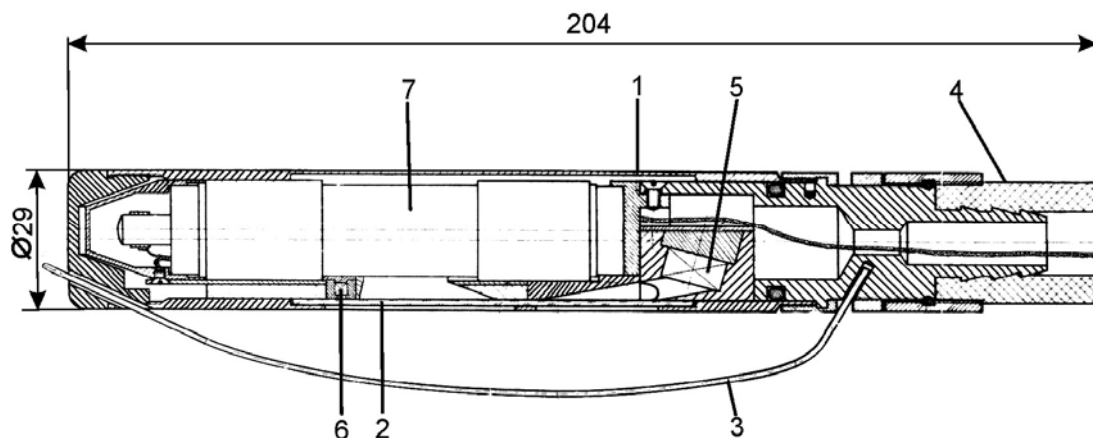
Рис. 1.2. Пример оперативного руководства селективной отбойкой по измерениям на поверхности забоя и каротажу взрывных шпуров. 1 – шпур рудный; 2 – шпур безрудный; 3 – контур руды, установленный по борту 0,15% Sn на поверхности; 4 – граница зарядки шпуров первой стадии отбойки; 5 – поверхность забалансовой руды после первой стадии отбойки.

Затраты времени на определение контура руды по поверхности забоя камеры 3 x 5 м<sup>2</sup> не превышают 15-20 мин., а на каротаж каждого из шпуров глубиной до 2 м от 1,5 - до 2 мин. В рамках циклограммы очистных работ измерения на поверхности забоя удобно производить после откатки руды и обмыва забоя во время подготовки буровой техники. Каротаж шпуров ведется после обурирования забоя и продувки шпуров. Суммарные затраты времени, оцененные в промышленных условиях, составляли в среднем 30 - 40 мин., что позволяло вписаться в циклограмму очистных работ.

Изложенная выше методика измерений для решения задач оперативного руководства селективной отбойки оловянных руд применялась в СГАО "Висмут" с использованием специально разработанного «носимого» рентгенорадиометрического анализатора РАЗ-Е, рис. 1.3, состоящего из пульта размерами 200 x 80 x 160 мм массой 2,5 кг и зондового устройства диаметром 28 мм длиной 1000 мм массой 1 кг. К зонду прилагаются две разрезные штанги, обеспечивающие возможность его подачи в шпур, глубиной до 2,5 м. Конструкция измерительной головки зонда показана на рис. 1.4. Измерительная головка соединена с гильзой зонда гибким дюритовым шлангом, благодаря чему может с упругим сопротивлением принимать любое положение относительно конца гильзы. Две стальные проволоочные рессоры амортизируют удары при перемещениях по неровностям забоя и обеспечивают зазор порядка 6 – 10 мм в геометрии измерения прямой видимости. Зона возбуждения и регистрации рентгеновского излучения совмещаются на участке протяженностью 10 – 20 мм между входным и выходным окнами головки для геометрии измерения с одним из источников <sup>241</sup>Am (ИГИА-4-1 активностью 22 гБк), <sup>57</sup>Co (КИГ-АД-4 активностью 5 гБк) и непосредственно под входным окном <sup>109</sup>Cd (ИРИК-АТ-1 активностью 0,1 гБк). Регистрация вторичного излучения ведется пропорциональными счетчиками СРМ-19 с Кг или Хе наполнением. Сочетание типа источника и наполнения счетчика выбирается в зависимости от атомных номеров основных и мешающих элементов, подвергающихся измерениям. Радиационная защита зонда в нерабочем положении обеспечивается специальной гильзой-экраном. Во время работы конструкцией зонда предусмотрено нормальное направление потока возбуждающего излучения всегда в сторону от оператора.



**Рис. 1.3. Рентгенорадиометрический прибор РАЗ-Е, предназначенный для каротажа взрывных шпуров и определения на поверхности забоев содержания цветных и редких металлов.**

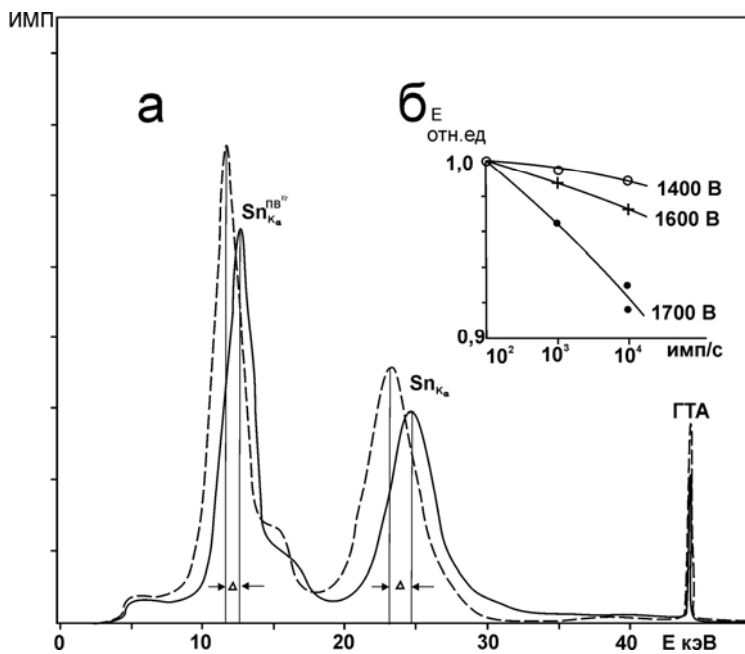


**Рис. 1.4. Конструкция зондового устройства прибора PAZ-E.**

1 – гильза (нержавеющая сталь); 2 – входное окно (нейлон 1 мм); 3 – две рессоры (стальная проволока); 4 – упругая муфта (дюритовый шланг); 5 – источник ИГИА-4-1; 6 – источник ИРИК-АТ-2; 7 – пропорциональный счетчик СРМ-19.

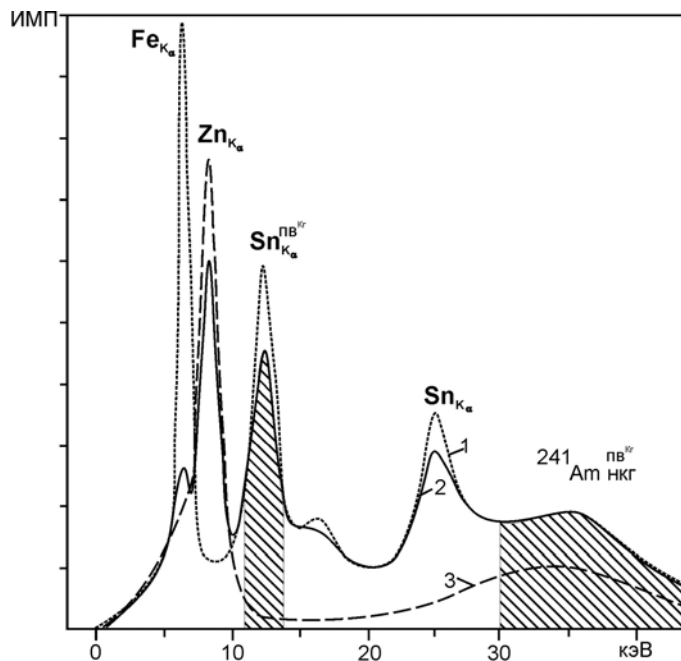
Интегральные загрузки измерительного тракта во время перемещения измерительной головки по поверхности руды изменяются в пределах от  $0.5 \cdot 10^3$  до  $10^4$  имп/сек., причем на неровностях скачкообразно. Для детекторов рентгеновского излучения, таких как пропорциональные счетчики и сцинтилляционные детекторы, при паспортных режимах эксплуатации в зависимости от интегральной загрузки наблюдается изменения амплитуды сигналов, так называемый *частотный сдвиг* спектра (рис. 1.5). Указанный эффект присущ любой без исключения аппаратуре. Он приводит к смещениям спектра на энергетической шкале несмотря на сохранение стабильности сигнального тракта. Последнее контролируется, например, с помощью генератора точной амплитуды, линия которого замешивается прямо на вход предусилителя. Для пропорциональных счетчиков частотный сдвиг связан с образованием объемного заряда вокруг нити анода, а в случае сцинтилляционных детекторов – с перераспределением зарядов на фильтрующих конденсаторах делителя. Способы электрической стабилизации по реперу в этом случае оказываются малоэффективными, поскольку реакция электронных устройств запаздывает при резкой смене нагрузок, они не успевают срабатывать и начинают *"раскачивать"* спектр. Опыт показал, что отрицательный эффект "частотного сдвига" можно минимизировать до уровня ниже 0,5%, предельно уменьшив высокое напряжения на детекторе. При этом приходится повышать усиление сигнального тракта и мириться с некоторым ухудшением энергетического разрешения.

Экспресс-анализу оловянных руд оптимально отвечает сочетание источника  $^{241}\text{Am}$  со счетчиком СРМ-19 (Кг). Регистрируемый спектр вторичного излучения оловянной руды, возбужденного линией 59,6 кэВ, представлен на рис. 1.6. Выбор в качестве аналитического параметра величины спектрального отношения обеспечивает учет изменения вещественного состава и геометрии измерения. Наибольшая чувствительность достигается при использовании пика вылета  $\text{Pb}^{\text{Kr}} \text{K}_\alpha \text{Sn}$ . Возможное мешающее влияние линии мышьяка исключается установкой на окно счетчика поглощающего фильтра с поверхностной плотностью  $14 \text{ мг/см}^2 \text{ Zn}$ .



**Рис. 1.5.** Зависимость амплитуды сигналов пропорционального счетчика СРМ-19 (Kr) от интегральной загрузки.

а – смещение положения пиков на энергетической шкале при увеличении загрузки в 100 раз (спектр пунктиром) с контролем стабильности сигнального тракта по линии генератора точной амплитуды (ГТА), замешиваемой на вход зарядочувствительного усилителя; б – относительная величина смещения от загрузки при разном напряжении на аноде счетчика.



**Рис. 1.6.** Спектры регистрируемого прибором РАЗ-Е излучения от скарновой оловянной руды.

Источник  $^{241}\text{Am}$ , пропорциональный счетчик СРМ-19(Kr). Спектр 1 – Sn 1%, Fe 60%, 2 – то же с фильтром  $14,5 \text{ мг/см}^2$  Zn на окошке счетчика, 3 – арсеницит 40% с фильтром.



Аналитический параметр (спектральное отношение) вычисляется аналоговой схемой непрерывно и с постоянной интегрирования  $\tau = 1\text{с}$  отображается устройством индикации - стрелочным прибором, отградуированным в содержаниях полезного компонента. Таким образом, в процессе непрерывных измерений по линии перемещения зонда стрелочный прибор с небольшим запаздыванием показывает текущие значения измеряемого содержания Sn %. Эти же величины сравниваются с заданным пороговым значением, соответствующим бортовому содержанию. По превышению порога запускается звуковой генератор для прослушивания на телефоны, частота сигналов которого пропорциональна содержанию Sn. При оптимальной скорости перемещения измерительной головки около 5 см/сек. длина интервала измерения уверенного установления содержания за время 2-3 $\tau$  составляет 10 –15 см. Чтобы измерить содержание с большей точностью, достаточно замедлить или прекратить движение. При этом усреднение показаний стрелочного прибора производится визуально.

В приборе PAZ-E предусматривается усреднение измеряемых значений содержания по произвольной длине интервала. Выполняется оно аналоговой схемой с применением накопительной емкости, суммирующей заряды импульсов, превышающих заданное пороговое значение со знаком плюс, и альтернативные - со знаком минус. Текущее значение знака заряда емкости индицируется светодиодом, сообщая о том, что среднее значение содержания на каком-то интервале измерения, начало которого определено сбросом потенциала, выше заданного порогового [51]. Таких порогов предусмотрено два. Первый – граница некондиционной (порода) и кондиционной руды, второй - граница богатой руды. В процессе измерения оба светодиода непрерывно информируют о качестве руды в заданных градациях. Точность определения среднего содержания зависит в первую очередь от равномерности перемещения измерительной головки.

Градуирование приборов, как показывает опыт, правильнее производить на опорных профилях, пересекающих рудные тела каждого природного типа в разных местах по падению и простиранию, для обеспечения представительности как по структурным особенностям, так и вещественному составу руды. На профиле выделяются точки измерения, с которых после замеров величины аналитического параметра и геологической документации отбираются бороздовые пленочные пробы. Последние представляют собой задирку с измеренной площади глубиной до 10мм. Результаты анализов проб сравнивают с величинами аналитического параметра. Градуировочный график получается путем построения кривой корреляционной зависимости методом графического нахождения центров тяжести с учетом геологических особенностей. Случайный разброс точек обязан в первую очередь несоответствию измеренного и отобранного в пробу объемов, а уж затем вариациям размеров зерна минералов полезного компонента. Влияние остальных факторов (вещественный состав, мешающие элементы, геометрия измерения и др.) методическими приемами сводятся до уровня, когда эти факторы становятся статистически не значимыми. Правильность градуировочной кривой определяется представительностью пересечений и достаточным количеством точек в диапазоне измеряемых содержаний (не менее 50-100). Далее градуировочная зависимость может быть аппроксимирована функциональной зависимостью с определением коэффициентов пересчета в содержания. В рассмотренном случае диапазон содержаний до 1% олова аппроксимировался линейной зависимостью.

Градуировочную зависимость обычно закрепляют с помощью твердых моделей, которым присваиваются эффективные содержания, соответствующие измеряемому аналитическому параметру. Для воспроизведения градуировки в поверхностном варианте они плоские, для шпуровых измерений - в виде цилиндров.

Настройку порогов сравнения в устройстве осреднения по интервалу производят с помощью моделей, заменяя линейный отрезок временным. Выбирают две модели с эффективными содержаниями больше ( $C_1 > C_{п}$ ) и меньше ( $C_2 < C_{п}$ ) порогового. Зажиганию светодиода соответствует равенство или превышение установленного порогового содержания после измерения за суммарный интервал времени  $t_1 + t_2$ , из которых одно остается постоянным, а другое меняется для достижения условия:

$$\frac{t_1 C_1 + t_2 C_2}{t_1 + t_2} \geq C_{п} .$$

Опытные образцы прибора прошли промышленные испытания в процессе селективной отработки оловянных руд скарнового типа на месторождении Хеммерляйн [34]. Качество очистных работ, выполненных при оперативном рентгенометрическом контроле с прибором PAZ-E, подтверждается данными экспресс-анализа горнорудной массы в вагонетках на РКС - рудоконтролирующей станции (табл. 1.1).

Таблица 1.1

**Результаты сортировки скарновых руд в вагонетках на РКС  
после селективной отбойки и раздельной транспортировки**

| Технологический продукт  | Масса |      | Среднее содержание, % | Металл |      |
|--|-------|------|-----------------------|--------|------|
|  | т     | %    |                       | кг     | %    |
| Вся отбитая горнорудная масса  | 1069  | 100  | 0,154                 | 1650   | 100  |
| Селективно отбитая руда  | 510   | 46,8 | 0,273                 | 1393   | 84,4 |
| Селективно отбитая порода и некондиционная руда,<br>в т.ч. руда, выделенная на РКС | 559   | 53,2 | 0,046                 | 257    | 15,6 |
|  | 17    | 1,6  | 0,223                 | 38     | 2,3  |

В ходе полупромышленных испытаний оценивались метрологические показатели. Предел обнаружения с доверительной вероятностью 0,95 на интервале 20 см оказался не хуже 0,1% Sn, относительная среднеквадратическая погрешность измерения кондиционных содержаний на уровне 30%.

С одним из опытных образцов прибора выполнялись производственные работы по разбраковке уран-серебряных руд на забоях очистных блоков и в штабелях отбитой руды месторождения Нидершлема – Альберода по содержанию мышьяка (предел обнаружения 0,3% As). Другой образец испытывался при опытных работах на редкометалльном месторождении Карнасурт, где обеспечил необходимый предел обнаружения церия на уровне 0,1% Ce. В лабораторных условиях оценены пределы обнаружения:  $WO_3$  – 0,2% (с источником  $^{57}Co$ ), Nb, Sr и Mo (с источником  $^{109}Cd$ ) на уровне 0,1 – 0,2%.

Дальнейшая модернизация прибора в ВИМСе под шифром ПАЦ-М теми же разработчиками предусматривала с сохранением конструкции зондового устройства перевод электронных схем на современный уровень цифровой обработки с применением амплитудно-цифрового преобразователя и программируемого контроллера, что позволило использовать более сложные алгоритмы обработки. Величины

аналитических параметров (спектральное отношение, спектральная разность) и соответствующие им содержания получаются прямым вычислением при времени квантования 0,2 сек. Результаты обработки с временем осреднения 1 сек. индицируются на цифровое табло непрерывно в виде текущих значений измеренного содержания. Сохранена звуковая индикация превышения порога. В режиме осреднения по интервалу измерения цифровая схема выполняет прямое нахождение среднего с возможностью индикации текущих значений. Непрерывная индикация превышения заданных уровней производится светодиодами. Значения среднего содержания по любому интервалу индицируется на цифровом табло. Предусмотрено запоминание до 1000 измеренных средних содержаний по интервалам после выключения прибора. Наличие такого сервиса позволяет использовать прибор для любых видов площадного экспресс-анализа в естественном залегании, будь то поверхность забоя, отбитая руда в навале и в транспортных емкостях, отвалы и штабели. Измерение по поверхности в отличие от профилирования, особенно при опробовании отвалов и штабелей, повышает уровень объективности получаемой информации, поскольку из-за непрерывности измерений исчезает неопределенность выбора при постановке датчика: на плоскости куска или на мелочи между кусками. К недостаткам этого типа аппаратуры следует отнести проблемы использования изотопных источников, условия применения и хранения которых в настоящее время существенно усложнились. Альтернативный вариант - применение рентгеновских трубок - требует решения целого ряда проблем технического характера.

В уранодобывающей отрасли среди приборов подобного назначения хорошо зарекомендовал себя малогабаритный радиометр "Унирад" с газонаполненным счетчиком СИ-19Г и измерителем скорости счета импульсов. Долгое время он широко применялся для решения задач оперативного руководства отбойкой на предприятиях СГАО «Висмут». Использование изложенных выше технических и методических разработок при решении задачи учета переменного фона может перевести методику забойных гамма – измерений на новый уровень. Из других ядерно-физических методов только билиллометры "Берилл-3" использовались в опытном порядке для решения задач руководства отбойкой [6].

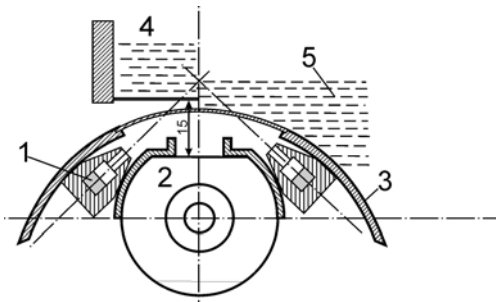
### **1.3. Контроль качества растворов подземного выщелачивания**

В последние десятилетия при добыче урана на месторождениях пластового типа предпочтение отдается методам подземного выщелачивания (ПВ). Контроль за содержанием U в растворах продуктивных скважин ПВ при вводе их в эксплуатацию проводится методом регистрации мгновенных нейтронов деления (КНД-М). Метод основан на регистрации нейтронов деления ядер урана-235 при облучении руд потоком быстрых нейтронов от импульсного нейтронного генератора. При инжектировании в исследуемую среду потока быстрых нейтронов с энергией 14 МэВ интенсивностью  $1-2 \cdot 10^8$  нейтрон/сек происходит их замедление и термализация. Горные породы относятся к замедлителям со слабым поглощением нейтронов, поэтому через время, соответствующее полной термализации, в среде образуется поле тепловых нейтронов, которое вызывает деление атомов изотопа  $^{235}\text{U}$  с испусканием мгновенных нейтронов. Их выделение и регистрация на фоне тепловых нейтронов осуществляют с помощью детектора медленных нейтронов СНМ-18, экранированного кадмием, который обладает высоким поглощением тепловых нейтронов. Содержание урана пропорционально количеству мгновенных нейтронов в силу постоянства соотношения между изотопами урана. Для одновременного

определения состояния радиоактивного равновесия параллельно предусматривается проведение гамма-каротажа. Разработанная ВНИИА каротажная аппаратура АИНК-60 использует импульсный нейтронный генератор ВНТ-1411, счетчик нейтронов СММ-18 и сцинтиллятор NaI(Tl) размером 30x40мм. Габариты скважинного прибора  $\varnothing 60 \times 3200$  мм, вес 15 кг. Предел обнаружения составляет 0,005%U.

В процессе эксплуатации месторождения продуктивные растворы с откачных скважин участка объединяются и по общему трубопроводу направляются в цех экстракции. Время работы скважин составляет от десятков дней до нескольких месяцев. Определение момента снижения продуктивности скважины ниже заданного уровня дает возможность вовремя исключить ее из технологического процесса. Тем самым поддерживается нужное качество продуктивного раствора, экономится исходный ("маточный") раствор, появляется возможность оперативного воздействия на скважину для возврата ее в строй. Задача решается путем периодического контроля качества растворов с определением концентрации урана рентгенометрическим методом.

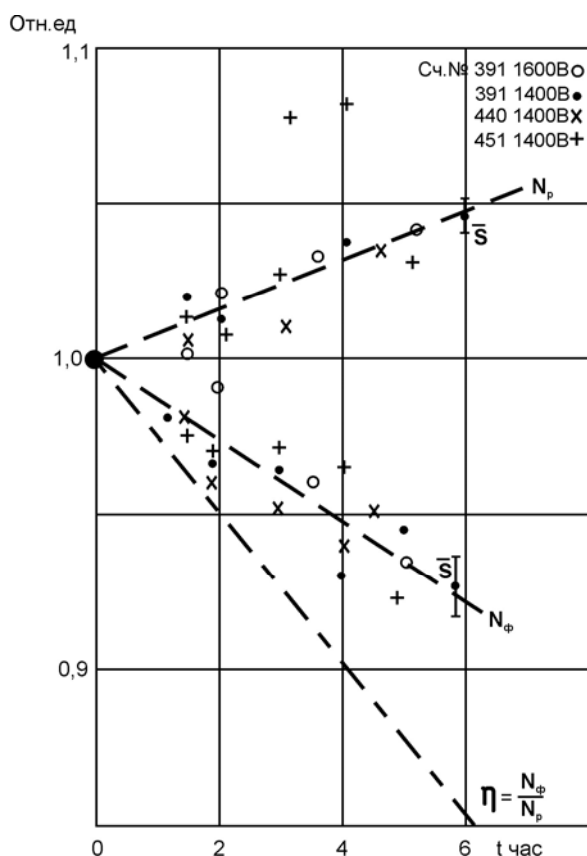
С этой целью во ВНИИРТ на базе 4-канального анализатора ЭРА-1 был разработан переносной прибор РАП-ПВ. Измерительная головка изготовлена в виде герметичного цилиндра из нержавеющей стали с окном, защищенным лавсановой пленкой, которая выдерживает воздействие растворов с высокой концентрацией солей и кислот. Геометрия измерения (рис. 1.7) обеспечивает возможность измерения в погруженном состоянии или в кюветах. Диапазон измеряемых концентраций от 20 до  $n \cdot 10^2$  мг/л. Используются два источника возбуждающего излучения  $^{109}\text{Cd}$ -типа ИРИК-АТ-2 активностью по 0,25 ГБк. Регистрация вторичного излучения ведется пропорциональным счетчиком СИ-11РЗ с Хе наполнением. Интегральные загрузки по входу составляют до  $20 \cdot 10^3$  имп/сек. Стабильность в пределах  $\pm 0,5\%$  обеспечивалась понижением напряжения на счетчике до 1400 В и использованием автоматической регулировки усиления по пику рассеянного излучения. В качестве аналитического параметра вычисляется величина спектрального отношения. Градуировочные графики имели линейный характер. При времени измерения 300 сек. предел обнаружения составил 0,5 мг/л с доверительной вероятностью 0,95. Серьезной помехой в измерениях могут стать линии близких по атомному номеру элементов Rb и Sr, которые часто содержатся в растворах и природных водах. В продуктивных растворах участков ПВ Кызылкумской группы месторождений соотношения концентрации урана и концентраций мешающих элементов при слабых вариациях последних обеспечили благоприятную обстановку для контроля качества растворов ПВ по урану.



**Рис. 1.7. Геометрия измерения растворов датчиком прибора РАП-ПВ.**

- 1 – источник  $^{109}\text{Cd}$  в коллиматоре из W;
- 2 – пропорциональный счетчик СИ-11РЗ (Хе);
- 3 – корпус датчика;
- 4 – раствор в кювете;
- 5 – при погружении в раствор.

Заметно возрастают сложности при контроле качества исходного "маточного" раствора ПВ в процессе его регенерации, где диапазон измеряемых концентраций снижается до десятых долей мг/л урана. Увеличение времени экспозиции с целью минимизации статистической погрешности к желаемому результату не приводят из-за временной нестабильности аппаратуры. Наблюдения за изменениями во времени основных параметров ряда пропорциональных счетчиков СИ-11Р выявили некоторые характерные изменения в спектре (рис. 1.8), приводящие к систематическим погрешностям измерений. Необходимая стабильность результатов измерений была достигнута путем введения автоматического прерывистого режима работы счетчика. Перед началом каждого измерения снималось высокое напряжение с анода счетчика на время не менее 180 сек. Через 10 сек. после подачи высокого напряжения счетчик приходит в исходное состояние, пригодное для производства измерений. В указанном режиме предел обнаружения удалось снизить до 0,2 мг/л с погрешностью определения концентрации на уровне 30% за время экспозиции 300 сек. Предложенный режим позволил существенно улучшить работу устройств контроля растворов в трубопроводах.



**Рис. 1.8. Наблюдаемое изменение во времени параметров пропорциональных счетчиков СИ-11Р при разном напряжении на аноде.**

$N_\phi$  – фон в области пика аналитической линии урана,  $N_p$  – в пике рассеянного излучения. Параметр спектральных отношений  $\eta$  показывает величину систематической погрешности измерения фоновых концентраций урана.

В заключение можно сделать следующие выводы:

1. В настоящее время задачи управления качеством руд при горнодобывочных работах решаются в основном на этапе эксплуатационной разведки, где активно применяются ядерно-физические методы и аппаратура, разработанные для геологоразведки.

2. Разделение руды и вмещающих пород, заложенное эксплуатационной разведкой при геометризации недр, должно быть продолжено на стадии очистных работ комбинированием селективных и валовых способов выемки для сохранения качества руды и снижения разубоживания. Сохранение порционной контрастности отбитой горнорудной массы определяет потенциальные возможности ее разделения и обогащения.

3. Технологические процессы с применением селективных способов выемки реализуются только при оперативном контроле качества экспрессными ядерно-физическими методами. Принципы построения аппаратуры и методики экспрессного рентгенорадиометрического анализа руд в естественном залегании, разработанные и опробованные на рудах цветных и редких металлов, могут в определенной степени оказать влияние на развитие других методов.

## **Глава 2. Экспресс-анализ и крупнопорционная сортировка отбитой горнорудной массы**

В рамках горной технологии отбитая горнорудная масса многократно транспортируется от забоя до пункта отгрузки потребителю. Транспортировка подразделяется на откатку от забоя, горизонтальную транспортировку по очистным и подготовительным выработкам, штрекам, эстакадам и дорогам, вертикальную - по рудоспускам, шахтам, уклонам. Горнорудная масса перемещается навалом при выпуске из магазинов, рудоспусков, бункеров, при скрепировании и на конвейерах, а также по порциям в транспортных емкостях - ковшах, вагонетках, автосамосвалах, ваннах скипов, железнодорожных вагонах. При этом качество горнорудной массы может меняться из-за перемешивания кондиционной руды с некондиционной, следствием которого становится разубоживание, понижающее качество вплоть до превращения бедной руды в некондиционную, что приводит к дополнительным потерям металла. Для снижения разубоживания следует исключать такие процессы как скрепирование, промежуточное складирование в магазинах и рудоспусках, перепуск руды в общих рудоспусках большого сечения и т.п., т.е. там, где происходит интенсивное перемешивание. Если же горнорудную массу предварительно на ранних этапах разделить сортировкой на кондиционную и некондиционную руду и поместить в емкости, то все эти процессы перестают влиять на качество руды.

Сортировка технически выполнима в транспортных емкостях или на ленте транспортера с применением ядерно-физических методов экспресс-анализа руды бесконтактным способом без отбора проб\*. Сортировка в транспортных емкостях с массой руды более 1 т получила название крупнопорционной сортировки. В случае выделения порций массой менее 1 т, например на ленте транспортера – мелкопорционной.

Экспресс-анализ и сортировка горнорудной массы производятся на узловых пунктах транспортных развязок специально оборудованными рудоконтролирующими станциями (РКС). Отбитая горнорудная масса в транспортных емкостях представляет собой сочетание порций кондиционной, некондиционной руды и породы. Экспресс-анализ порций на РКС производится посредством измерения открытой поверхности или, если позволяет метод, через борта емкости. Кроме этого

---

\* Сортировка по данным горстегового опробования или точечных измерений накладными датчиками, применяемая на ранних стадиях разработки метода, отличается высокой вероятностью наличия существенных систематических погрешностей и здесь не рассматривается.

производится взвешивание руды в емкости, фиксируются данные о времени и месте отбойки. Информация о количестве и качестве руды используется для учета и планирования добычи. На основании данных экспресс-анализа исполнительные механизмы РКС разделяют порции на сорта кондиционной руды, некондиционную руду и породу. Порода одна или вместе с некондиционной рудой направляются на закладку выработанного пространства, либо в отвалы. Кондиционная руда в зависимости от качества может сразу расцениваться как товарная руда, отвечающая требованиям потребителя, или в свою очередь делиться на бедную, рядовую и богатую. Первые два сорта могут подвергаться предварительному обогащению и совместно с богатой рудой составлять товарную руду заданного качества. Таким образом решается основная задача сортировки - получение продуктов заданного качества с отделением при этом некондиционного отвального продукта.

Экспресс-анализ и сортировка служат логическим завершением технологии добычи. Этот процесс не следует относить к процессам обогащения руд, как это можно было бы понимать в случае отсутствия контроля за качеством, когда вся отбитая в очистной выработке горнорудная масса называлась рудой. При сортировке содержание полезного компонента в порциях до их объединения остается неизменным. Потери металла с некондиционной рудой и породой, фиксируемые на РКС, относятся к потерям при добыче (табл. 2.1), а выделенная кондиционная руда является **исходной рудой** для последующей технологии обогащения. Оперативная оценка количества и качества руды на РКС с учетом времени и места отбойки характеризует качество работы очистных бригад и горных участков. При рациональной организации работ она должна оказывать влияние на технологические процессы - повышать или снижать селективность отбойки. Эти мероприятия по сохранению природной контрастности руд в порциях способствуют повышению эффективности крупнопорционной сортировки: сортировка становится активным процессом, одним из определяющих в системе управления качеством руды.

Таблица 2.1

**Структура потерь, планируемых урановому горнодобывающему предприятию  
СГАО «Висмут»**

| Виды потерь   | Количество металла, отн., % |
|---|-----------------------------|
| За счет неполноты выемки                                | 1,5                         |
| В закладке  | 2,2                         |
| При транспортировке                                     | 0,6                         |
| В породном отвале после РКС                             | 2,5                         |
| Итого потери при добыче                                 | 6,8                         |
| Потери на радиометрической обогатительной фабрике (РОФ) | 1,2                         |

Необходимое условие эффективного разделения горнорудной массы при сортировке - наличие в естественном залегании неоднородности распределения полезного компонента, так называемой природной порционной контрастности руды в естественном залегании, и сохранение ее в порциях после отбойки, откатки и транспортировки. Под порционной контрастностью принято понимать степень неравномерности содержания полезного компонента в руде, устанавливаемую по выделяемым единичным (для которых весовой коэффициент принимается равным единице) объемам в естест-

венном залегании или по соответствующим порциям отбитой руды. Таковыми являются: объем куска размером от 5 до 200 мм, объем отбиваемой части забоя выработки подземной проходки порядка  $10 \text{ м}^3$ , объем забоя очистной камеры от 20 до  $100 \text{ м}^3$ , объем уступа карьерной отбойки более  $100 \text{ м}^3$ . Этим объемам отвечает усреднение данных бороздового опробования или ядерно-физического профилирования по линейным интервалам 0,05-0,2; 2; 2-4 и 4-10 м соответственно.

### **2.1. Прогнозная оценка технологических показателей крупнопорционной сортировки**

Технологические показатели крупнопорционной сортировки могут прогнозироваться путем обработки данных первичного опробования скважин и горных выработок в пределах предполагаемых технологических контуров с учетом блокировки и принятой системы отработки. Достоверность оценки обеспечивается степенью равномерности и густотой разведочной сети скважин и горных выработок. Технологические показатели крупнопорционной сортировки, полученные по данным опробования в естественном залегании, носят предельный характер. Единичный объем порции определяется условиями залегания, морфологией рудного тела и способом отбойки, а не вместимостью применяемых транспортных емкостей. При прогнозной оценке ему соответствует единичный (к нему приводятся все интервалы) интервал усреднения содержания по стволу скважины или линии опробования.

В условиях подземной добычи за единичную порцию принимается вся масса каждой отпалки, поскольку горная масса перемешивается взрывом. Ей соответствует усреднение по интервалу, равному длине проходки. Если принимаются специальные меры селекции при отбойке и погрузке, то за единичный интервал усреднения принимается обычно интервал в 1 м как минимальный при опробовании.

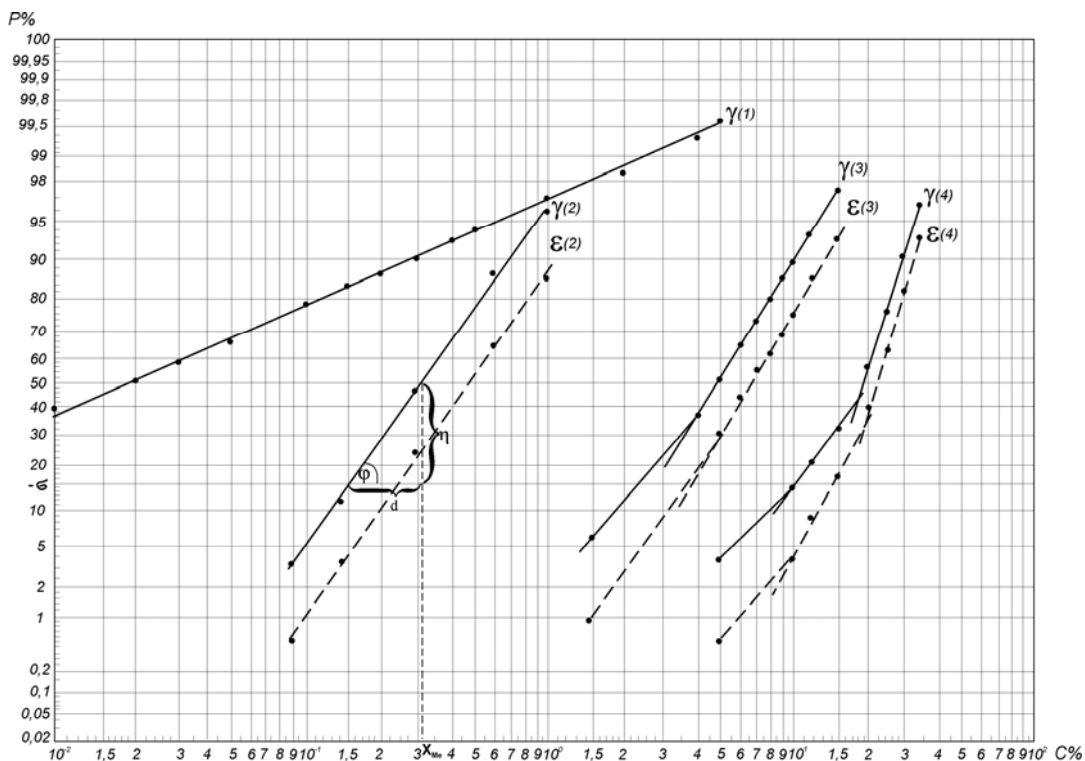
В условиях карьерной отработки крутопадающих пластов порциям руды соответствуют интервалы осреднения, равные длине проходки отбиваемого взрывом уступа, который перемещается вкост простирания пласта, при горизонтальном залегании пластов – интервалы, соответствующие высоте отбиваемого уступа. При открытой добыче массовые взрывы на выброс обуславливают высокую степень перемешивания горнорудной массы. Разрыхление же массива взрывом малой мощности, в свою очередь, обеспечивает сохранение природной контрастности для последующей селективной экскавации.

Количественная оценка контрастности руды должна представляться видом распределения единичных объемов (порций, кусков) по содержанию полезного компонента. Это могут быть гистограммы (наиболее наглядное представление), кривые дифференциальных и интегральных распределений (последнее – наиболее информативное представление) и таблицы. В общем плане для сравнения разных типов руд используются следующие показатели распределений: среднее взвешенное арифметическое отклонение, называемое показателем  $M$  (В.А.Мокроусова), стандартное (среднее квадратическое) отклонение линейное  $\sigma$  или логарифмов  $\sigma_{\ln}$ , дисперсия  $\sigma^2$ , а также коэффициент вариации  $V$ .

Интегральные распределения, построенные в вероятностном масштабе по оси ординат на бланках с линейным или логарифмическим масштабом по оси абсцисс, позволяют аппроксимировать эмпирические распределения нормальными или логнормальными законами, поскольку им в этих системах координат соответствуют линейные зависимости. Вид интегральных распределений содержаний полезного компонента по интервалам опробования скважин внутри контуров под-



счетных блоков различных месторождений показан на рис. 2.1. [29]. С учетом особенностей вероятностного масштаба разброс точек в начальной и конечной частях выглядит выше, чем в средней части и менее значим для аппроксимации. Логнормальный и нормальный законы в наибольшей степени удовлетворяют природным распределениям компонента руд цветных и редких металлов. На характер распределений влияет как усечение выборок снизу по бортовому содержанию, так и разубоживание. Для нормального распределения значения моды, медианы и математического ожидания (среднего арифметического значения) совпадают. Медиана логнормального распределения соответствует 50% вероятности выхода. Котангенс угла наклона  $\varphi$  равен  $\text{ctg } \varphi = d/\eta = \sigma_{\ln}$  - стандартному логарифмическому отклонению, коэффициент вариации вычисляется как  $V_{\ln} = (\exp \sigma_{\ln}^2 - 1)^{1/2}$ , а среднее содержание как  $X = X_{\text{Ме}} \exp(\sigma_{\ln}^2 / 2)$  [29]. Стандартное отклонение, коэффициент вариации и среднеарифметическое отклонение (показатель М) характеризуют степень изменчивости содержания и связаны между собой указанными зависимостями. Установлено также [48], что при логнормальном характере распределения порций по содержаниям распределение металла  $\varepsilon$  также логнормально. Это позволяет по интегральным распределениям для заданных границ сортировки находить предельные технологические показатели разделения, принятые в обогащении (выход, содержание и извлечение).



**Рис. 2.1. Интегральные распределения выхода руды ( $\gamma$ ) и металла ( $\varepsilon$ ) по содержаниям.**

Повагонеточная сортировка урановой руды на м. Теллерхойзер (1). Прогнозные оценки распределений по данным ядерно-физических измерений и геологического опробования с интервалом осреднения 2,5 м на месторождениях: – Хеммерляйн с оконтуриванием рудных тел по борту 0,15% Sn (2); – Томтор борт 3,5% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (3); Усинское по борту 10% Mn (4).

Аналитический метод расчета технологических показателей выполняется путем фракционирования по содержаниям полезного компонента [23]. Весь диапазон разбивается на 10-15 фракций, характеризующих распределение порций полезного компонента по содержаниям. Фракции объединяются по принципу накопления отвального продукта, за вычетом которого получают товарную руду или концентрат. В таблицах каждому верхнему пределу фракции (аналогу будущей границы сортировки) соответствуют технологические показатели по отвальному продукту и товарной руде. Распределение попутных и вредных компонентов рассчитывается при фракционировании по основному компоненту и представляется для его границ разделения.

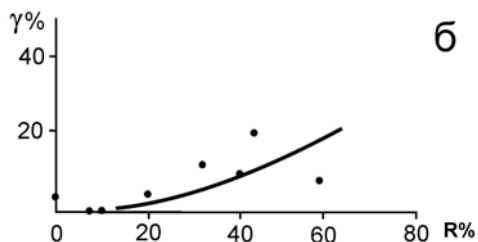
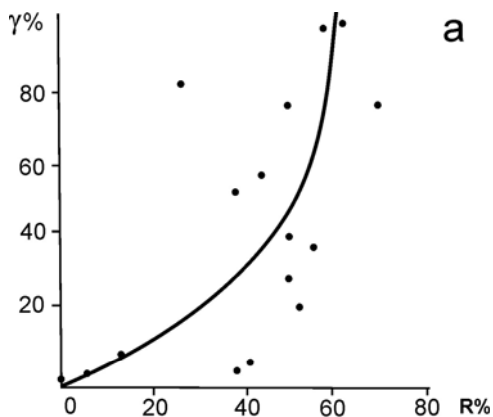
## **2.2. Экспериментальная оценка и достоверность технологических показателей крупнопорционной сортировки**

Экспериментальную оценку технологических показателей выполняют в процессе полупромышленных испытаний с проведением опытных горных работ и сортировкой горнорудной массы на стационарной РКС. Достоверность показателей зависит от того, насколько технология экспериментальных работ соответствует производственным очистным работам, и в какой степени выбранные участки представительны для изучаемого технологического типа руды. Критериями представительности служит соответствие параметров распределений основных и попутных компонентов в выборке генеральной совокупности, установленной по месторождению [23]. Обязательны позабойный контроль оруденения ядерно-физическими методами профилирования, геологическая документация и бирочный учет транспортируемых порций. Горнорудную массу в транспортных емкостях делят на ряд продуктов: породу, некондиционную руду, бедную кондиционную, среднего качества, богатую или сверхбогатую руды. После валового опробования указанных сортов появляется возможность судить о реальных показателях разделения. Формой представления остаются аналогичные используемым при прогнозной оценке интегральные распределения, но с фактическими содержаниями в продуктах сортировки в качестве аргумента. По кривым распределения выбирают границы сортировки, отвечающие заданным кондициям продуктов сортировки, таким как содержание и потери в отвальном продукте, содержание в промпродукте для последующего предобогащения, содержание в концентрате, используемом для последующего усреднения товарной руды способами шихтовки.

Фактические показатели сортировки отличаются от предельных вследствие перемешивания горнорудной массы при отбойке, откатке и транспортировке. Зависимость выхода некондиционной руды на РКС от уровня разубоживания в процессе очистных работ при валовой отбойке иллюстрируется результатами опытных работ, рис. 2.2 [35]. Графики показывают, что при высоком уровне разубоживания бедная руда естественно переходит в некондиционную. Выход некондиционной руды из товарной руды не превышает 10–15 %. Производственные показатели по добываемой руде с разубоживанием около 20%, как правило, отвечают выделению ~ 15% некондиционной руды и породы с потерями металла в них 2-5%. Радикальный способ повышения эффективности крупнопорционной сортировки и снижения потерь при подземной добыче - селективная отбойка руды и вмещающей породы в пределах технологического контура очистного пространства. Применение двухстадийной селективной отбойки сопровождается примерно полуторократным снижением производительности очистных работ по сравнению с валовым способом.

Использование технологии одностадийной селективной отбойки до известной степени устраняет этот недостаток.

Методики экспресс-анализа и сортировки руд в транспортных емкостях выдвигают противоречивые требования к горнорудной массе. С одной стороны для достоверного определения содержания компонента в порции малоглубинными методами горнорудная масса должна быть достаточно хорошо перемешана, с другой, отвечая требованиям сортировки, порции должны различаться между собой по содержаниям, сохранять природную контрастность, которую технологические процессы, сопровождающиеся перемешиванием, существенно снижают.



**Рис. 2.2.** Результаты сопоставления выхода отвалного продукта на РКС ( $\gamma$ ) с величиной коэффициента разубоживания ( $R$ ), определенного по площади забоя очистных камер 8x2,5 м, при валовой добыче оловянных руд со средним содержанием: а – до 0,25% и б – свыше 0,25% Sn. Граница сортировки – 0,1% Sn.

Достоверность экспресс-анализа определяется в первую очередь представительностью слоя горнорудной массы, с которого при измерении получается основная информация для всей массы порции в транспортной емкости. Толщина слоя, дающего 90% информации, при измерениях естественной радиоактивности составляет около 20 см, для фотонейтронов - до 20 см, а при измерениях рентгенорадиометрическим методом - от 0,1 до 4см. В любом случае, кроме раскладки руды на ленте транспортера, толщина анализируемого слоя не соизмерима с размером порции в транспортной емкости. Тем не менее перемешивание при взрывной отбойке руды в открытое полупространство или щелевое пространство подземных горных выработок, как правило, обеспечивает достаточный уровень представительности. Например, экспресс-анализ на РКС вагонеток с оловянной рудой из очистных камер на месторождении Хеммерляйн показал, что вариации содержания олова по вагонеткам в пределах каждой из отпалок оказывались в диапазоне 15-30%, что находится в пределах точности единичного измерения. Вариации средних содержаний по отпалкам составляли 60 - 80%. Соответственно имеются все основания считать распределение кусков, перемешанных взрывом, случайным. Исходя из этого положения, выведена формула [35] для оценки величины относи-

тельной погрешности представительности ( $\delta$ ) измеряемого слоя всему объему горнорудной массы в шахтной вагонетке в приближении случайного распределения рудных и безрудных кусков:

$$\delta = a \sqrt{\frac{khC_p \rho_p}{nvC_r \rho_r}},$$

где  $C_p$  и  $C_r$  - среднее содержание компонента в рудных кусках и кусках горнорудной массы,

$a$  - средняя крупность куска по ситовому анализу,

$n$  - количество слоев толщиной «а», участвующих в измерении,

$v$  - объем транспортной емкости с глубиной засыпки  $h$ ,

$\rho_p$  и  $\rho_r$  – средняя плотность рудных кусков и горнорудной массы,

$k$  - коэффициент разрыхления.

Достоверность оценок, выполненных с помощью вышеприведенного выражения, подтверждается сходимостью расчетных значений погрешности представительности с экспериментально полученными погрешностям рентгенорадиометрического экспресс-анализа, задирикового опробования поверхности горнорудной массы в вагонетках после сопоставления с валовым опробованием каждой порции на фабрике (табл. 2.2) [35]. Из приведенного сопоставления также следует, что собственные случайные погрешности метода рентгенорадиометрического экспресс-анализа несоизмеримо (по статистике более, чем в три раза) ниже погрешностей представительности. Уровень величины общей погрешности позволяет производить экспрессную оценку содержания и последующую сортировку с достаточной точностью. Согласно данным таблицы погрешность единичного определения кондиционных содержаний олова в вагонетках на РКС составляет 20 - 30%. По данным [12, 28] для урановых руд она составляет 25%. Одинаковый уровень погрешностей единичного измерения гамма- и рентгенорадиометрического метода экспресс-анализа убеждает в том, что различие в глубинности методов измерений не играет принципиальной роли. Случайный же характер погрешности дает основание рассчитывать на снижение погрешности средних значений по партии из  $n$  вагонеток соответственно  $\sqrt{n}$  раз.

Таблица 2.2

**Сопоставление относительных погрешностей определения содержания олова в шахтных вагонетках при экспресс-анализе на рентгенорадиометрической РКС и задириковым способом с расчетными значениями погрешности представительности**

| Тип руд, классы содержаний, Sn% | Количество порций, шт. | Относительные среднеквадратические расхождения с валовым опробованием, % |                         | Расчетная погрешность представительности, % |
|---------------------------------|------------------------|--|-------------------------|---|
|                                 |                        | РКС  | задириковое опробование |   |
| Скарновые руды                  |                        |  |                         |   |
| 0 – 0,10                        | 70                     | 52,0   | 52,2                    | 53,0  |
| 0,10 – 0,20                     | 47                     | 26,4   | 25,7                    | 31,0  |
| 0,20 – 0,30                     | 42                     | 23,4   | 29,5                    | 24,0  |
| 0,30 – 0,50                     | 40                     | 27,2   | 23,3                    | 19,0  |
| Сланцевые руды                  |                        |  |                         |   |
| 0,10 – 0,20                     | 51                     | 25,6   | 22,4                    | 22,0  |
| 0,30 – 0,50                     | 46                     | 17,0   | 12,0                    | 14,0  |

Погрешность представительности экспресс-анализа единичной порции определяет нижний предел обнаружения измеряемого содержания и соответственно ограничивает снизу возможную границу сортировки при выделении отвального продукта. Граничному значению содержания и пределу обнаружения при доверительной вероятности 0,95 отвечает относительная среднеквадратическая погрешность, равная 0,5 (50%). С учетом этого значения приведенная выше формула примет следующий вид:

$$C_{\Gamma} = \frac{4C_p a^2 h \rho_p k}{n v \rho_2}$$

В табл. 2.3 [33] сравниваются пределы обнаружения, рассчитанные для ряда месторождений, с оценкой минимальных порогов сортировки другими авторами. Использовались данные лабораторных испытаний технологических проб (средние содержания, плотности), а также сведения о минимальных порогах сортировки и минимальных промышленных содержаниях [26]. При этом средняя крупность куска принималась равной 70 мм, коэффициент разрыхления 1,85, емкость вагонетки 0,64 м<sup>3</sup>. Отмечается соответствие расчетных пределов обнаружения и значений минимального порога сортировки там, где данные получены в результате экспериментальных или производственных работ (урановые, оловянные и вольфрамовые руды). В случае высококонтрастных сурьмяных, свинцовых и серебряных руд представительность измерений не обеспечивает достижения необходимых порогов сортировки.

Таблица 2.3

**Сопоставление минимальных порогов сортировки с расчетными значениями пределов обнаружения по погрешности представительности**

| Компонент | Минимальное пром. содержание, % | Минимальный порог сортировки, % | Расчетный предел обнаружения, % | Месторождение  |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| Sn        | 0,10                            | 0,05                            | 0,03                            | Хеммерляйн (Германия)<br>Кительское<br>Учкошкон  |
|           |                                 |                                 | 0,03                            |  |
|           |                                 |                                 | 0,04                            |  |
| Ag        | 0,002                           | 0,005                           | 0,04                            | Нидершлема-Альберода (Германия)  |
| Sb        | 0,5                             | 0,10                            | 0,82                            | Скальное<br>Джиджикут  |
|           |                                 |                                 | 0,40                            |  |
| W         | 0,1                             | 0,05                            | 0,04                            | Пела-Глобенштайн, (Германия)<br>Кти-Теберда<br>Коктенколь<br>Колгута<br>Ясение(Словакия) |
|           |                                 |                                 | 0,03                            |  |
|           |                                 |                                 | 0,01                            |  |
|           |                                 |                                 | 0,04                            |  |
|           |                                 |                                 | 0,03                            |  |
| Pb        | 0,20                            | 0,30                            | 0,34                            | Алайгыр<br>Горевское   |
|           |                                 |                                 | 0,37                            |  |
| U         | 0,02                            | 0,02                            | 0,01                            | Нидершлема (Германия)  |

Достоверность экспресс-анализа порций горнорудной массы в транспортных емкостях определяется случайными и систематическими погрешностями определения содержания полезного компонента. Случайная погрешность в своем полном виде определяется как среднее квадратическое расхождение результатов измерений на РКС и опробования каждой порций валовым способом. Она представляет собой суперпозицию погрешностей: представительности измеряемого слоя, аппаратурной, методической. О первой, наиболее важной, сказано выше. Аппаратурная погрешность складывается из статистической погрешности процессов возбуждения и регистрации (описывается статистикой Пуассона с основной формулой равенства дисперсии среднему количеству импульсов ( $\bar{\sigma}^2 = \bar{N}$ )) и собственно аппаратурной погрешности, связанной с нестабильностью работы аппаратуры. Обычно уровень относительной суммарной аппаратурной погрешности измерения единичной порции для средних содержаний руды не более 5 %.

Методические погрешности включают погрешности, возникающие вследствие изменения геометрии измерения, фона, физического состояния руды (крупность кусков, влажность), загрязненности поверхности, изменения вещественного состава руды, радиоактивного равновесия, структуры руды, ее текстурных особенностей. Для изучения степени влияния указанных искажающих факторов необходимы методические работы, в результате которых их влияние может быть минимизировано путем обработки спектров или учтено градуированием на конкретных типах руд. Средняя величина относительной суммарной методической погрешности составляет 10–20%. Недоучет методических погрешностей приводит к появлению систематических погрешностей.

Исключение систематической погрешности, т.е. обеспечение правильности экспресс-анализа, является основной задачей градуирования аппаратуры РКС. При градуировании устанавливается зависимость измеряемого параметра от содержания компонента в порции, определяются границы влияния искажающих факторов геологической природы и области применения градуировочного графика или аналитической формулы пересчета в пределах одного или нескольких типов руд. Градуировка должна быть представительна для типа руды, поэтому при ее получении используются порции из различных (не менее трех) пересечений рудного тела, вскрытого по падению и простиранию. Для определения содержания желательного валовое опробование всей массы порции, т.е. ее последовательное измельчение и сокращение до аналитической крупности в соответствии с формулой Чечетта. Сопоставления в широком диапазоне содержаний обычно требуют до 100 таких определений [23]. Уровень систематической погрешности обеспечивается качеством работы оператора РКС по отслеживанию и идентификации выделяемых типов руды, правильностью градуировок по выделенным типам. Значение систематических расхождений в партиях руды оценивается по внешнему фабричному контролю. Для разных видов минерального сырья оно не должно превышать 2-5%.

Возможности ядерно-физических методов применительно к крупнопорционной сортировке руд иллюстрируются табл. 2.4 (заимствована с небольшими сокращениями и дополнениями из [26]). Представленные в таблице данные носят ориентировочный характер, так как получены в результате работ разного уровня представительности от лабораторных, полупромышленных, промышленных испытаний до априорных оценок. На конкретных месторождениях нижний предел обнаружения и порог сортировки должны определяться экспериментально для каждого типа руд. В последующих разделах рассматриваются методы, нашедшие практическое применение.

**Возможности применения ядерно-физических методов крупнопорционной сортировки [26]**

| Элемент | Минимально промышленное содержание, % | Метод                     | Детектор  | Глубинность, см                  | Минимальный порог сортировки, %       | Примечания                    |
|---------|---------------------------------------|---------------------------|---|----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| 1       | 2                                     | 3                         | 4   | 5                                | 6                                     | 7                             |
| Li      | 0,2 – 0,3                             | ННМ<br>НРМ                | Гелиевый<br>Li-стекло                             | 20 - 50<br>10 - 20               | 0,1 – 0,2<br>0,1 – 0,2                | Невозможно при содерж. В>0,5% |
| Be      | 0,1 – 0,5                             | ГНМ                       | Гелиевый  | 5 - 10                           | 0,01                                  |                               |
| B       | 2 – 4                                 | НРМ                       | Гелиевый,<br>Li-стекло                            | 10 - 20                          | 0,1                                   |                               |
| F       | 10 – 20                               | СНАМ                      | NaJ(Tl)   | 5 - 10                           | 0,5                                   |                               |
| Al      | 15                                    | СНАМ                      | NaJ(Tl)   | 3 - 7                            | 0,5                                   | Мешает Si                     |
| Si      |                                       | СНАМ                      | NaJ(Tl)   | 3 - 7                            | 1 – 3                                 | Треб. учет Al                 |
| P       | 5 – 10                                | СНАМ                      | NaJ(Tl)   | 3 - 7                            | 1 – 3                                 |                               |
| S       | 3 – 5                                 | СНГМ                      | NaJ(Tl)   | 10 - 20                          | 2 – 5                                 |                               |
| K       | 3 – 8                                 | ГМ                        | NaJ(Tl)   | 20 - 30                          | 0,5                                   | Треб. учет Na                 |
| Ca      |                                       | СНГМ                      | NaJ(Tl)   | 10 - 20                          | 2 – 5                                 |                               |
| Ti      | 2 – 5                                 | СНГМ<br>РРМ               | NaJ(Tl)<br>Проп. сч.                              | 10 - 20<br>0,05                  | 1 – 3<br>0,5 - 1                      | Треб. опред. Магнетита        |
| Cr      | 20 – 30                               | СНГМ<br>РРМ               | NaJ(Tl)<br>Проп. сч.                              | 10 - 20<br>0,05                  | 3 - 5<br>0,5 - 1                      | Треб. определение Fe          |
| Mn      | 20 – 30                               | СНГМ<br>РРМ               | NaJ(Tl)<br>Проп. сч.                              | 10 - 20<br>0,05                  | 3 - 5<br>0,5 - 1                      | Треб. определение Fe          |
| Fe      | 20 – 30                               | СНГМ<br>РРМ               | NaJ(Tl)<br>Проп. сч.                              | 10 - 20<br>0,05                  | 0,5 - 1<br>0,5 - 1                    |                               |
| Co      | 0,1 – 0,2                             | СНГМ<br>НРМ<br>РРМ<br>РРМ | NaJ(Tl), ППД<br>Гелиевый<br>Проп. сч.<br>Si – ППД | 20 - 30<br>10 - 20<br>0,1<br>0,1 | 0,2<br>0,05<br>0,2<br>0,05            |                               |
| Ni      | 0,2 – 0,3                             | ГГМ<br>СНГМ<br>РРМ<br>РРМ | NaJ(Tl)<br>NaJ(Tl), ППД<br>Проп. сч.<br>Si – ППД  | 2 - 5<br>20 - 30<br>0,1<br>0,1   | 1<br>0,2, 0,05<br>0,2<br>0,05         |                               |
| Cu      | 0,3 – 0,5                             | СНГМ<br>РРМ<br>РРМ        | NaJ(Tl), ППД<br>Проп. сч.<br>Si – ППД             | 20 - 30<br>0,1<br>0,1            | 0,2, 0,05<br>0,2<br>0,05              |                               |
| Zn, Pb  | 0,2                                   | ГГМ<br>НРМ<br>РРМ<br>РРМ  | NaJ(Tl)<br>Гелиевый<br>Проп. сч.<br>Si – ППД      | 2 - 5<br>10 - 20<br>0,1<br>0,1   | 0,3<br>0,3<br>0,3<br>0,05Zn,<br>0,2Pb | Мешает Ba                     |
| As      | 0,1                                   | НРМ<br>РРМ                | Li-стекло<br>Проп. сч.                            | 10 - 20<br>0,н                   | 0,1<br>0,1                            |                               |

| 1               | 2             | 3    | 4         | 5       | 6           | 7                                    |
|-----------------|---------------|------|-----------|---------|-------------|--------------------------------------|
| Rb              | 0,1           | PPM  | Проп. сч. | 0,n     | 0,05        |                                      |
| Sr              | n             | ГГМ  | NaJ(Tl)   | 2 - 5   | 1 - 5       |                                      |
|                 |               | НРМ  | Li-стекло | 10 - 20 | 0,5 - 1     |                                      |
|                 |               | PPM  | Проп. сч. | 0,n     | 0,05        |                                      |
| TR <sub>Y</sub> | 0,1           | PPM  | Проп. сч. | 0,n     | 0,1         |                                      |
|                 |               | ННМ  | Гелиевый  | 20 - 50 | 0,5         |                                      |
|                 |               | НРМ  | Гелиевый  | 10 - 20 | 0,05        |                                      |
| TR              | 0,n           | PPM  | Проп. сч. | 0,n     | 0,1         |                                      |
|                 |               | ННМ  | Гелиевый  | 20 - 50 | 0,05        |                                      |
|                 |               | НРМ  | Гелиевый  | 10 - 20 | 0,02        |                                      |
| Zr              | 1 – 5         | PPM  | Проп. сч. | 0,n     | 0,1         |                                      |
|                 |               | ГГМ  | NaJ(Tl)   | 2 - 5   | n,0         |                                      |
|                 |               | НРМ  | Гелиевый  | 10 - 20 | 0,5         |                                      |
| Nb              | 0,1           | PPM  | Проп. сч. | 0,n     | 0,1<br>0,05 | По пику вы-<br>лета                  |
| Mo              | 0,1           | PPM  | Проп. сч. | 0,n     | 0,05        |                                      |
| Ag              | 0.005 (50г/т) | PPM  | Проп. сч. | 0,n     | 0,005       | Мешает Cd                            |
|                 |               | НРМ  | Гелиевый  | 10 - 20 | 0,005       |                                      |
| Sn              | 0,1           | PPM  | Проп. сч. | 0,n     | 0,1         |                                      |
|                 |               |      | ППД       |         | 0,05        |                                      |
| Sb              | 0,5           | PPM  | Проп. сч. | 0,n     | 0,1         |                                      |
|                 |               | ГГМ  | NaJ(Tl)   | 2 - 5   | 1 - 2       |                                      |
|                 |               | НРМ  | Гелиевый  | 10 - 20 | 0,05        |                                      |
| Cs              | 0,1           | PPM  | Проп. сч. | 0,n     | 0,1         |                                      |
|                 |               | НРМ  | Гелиевый  | 10 - 20 | 0,05        |                                      |
| Ba              |               | ГГМ  | NaJ(Tl)   | 2 - 5   | 1,0         |                                      |
|                 |               | PPM  | Проп. сч. | 0,n     | 0,1         |                                      |
| Ta              | 0,01          | НРМ  | Гелиевый  | 10 - 20 | 0,01        |                                      |
| W               | 0,1           | PPM  | Проп. сч. | 1 - 2   | 0,2 – 0,3   |                                      |
|                 |               | НРМ  | Ге-ППД    |         | 0,05        |                                      |
| Au*             | (0,5 г/т)     | PPM  | Проп. сч. | 0,n     | 0,05        | По корреля-<br>ции с суль-<br>фидами |
|                 |               |      |           |         |             |                                      |
| Hg              | 0,05          | СНГМ | NaJ(Tl)   | 20 - 30 | 0,1         |                                      |
|                 |               | PPM  | Ge-ППД    |         | 0,05        |                                      |
| U*              | 0,02          | ГМ   | NaJ(Tl)   | 1 - 2   | 0,2         |                                      |
|                 |               |      | NaJ(Tl)   |         | 0,1         |                                      |
|                 |               |      | NaJ(Tl)   | 20 - 50 | 0,005       |                                      |

**Примечание.** ГМ - гамма-метод, ГГМ - гамма-гамма-метод, ГНМ - гамма-нейтронный метод, ННМ – нейтронно-нейтронный метод, НРМ - нейтронно-резонансный метод, СНАМ - спектрометрический нейтронно-активационный метод, СНГМ - спектрометрический нейтронный гамма-метод, РРМ - рентгенорадиометрический метод, ППД-полупроводниковые детекторы, Проп. сч. - пропорциональные счетчики. Указанные обозначения даются по литературному источнику.

\*Данные добавлены автором.



### **2.3. Призобойная сортировка отбитой горнорудной массы**

Простейший вид призобойной сортировки – ручная рудоразборка селективно отбитой руды на забое сохраняется до настоящего времени при добыче особо ценного минерального сырья. Она ведется по визуальной оценке или по измерениям с приборами типа “Унирад”, PAZ-E и др. Штуфы отбираются вручную и транспортируются в специальных металлических ящиках до цеха, где производился контроль качества и отправка штуфной руды [29].

При селективной отбойке отдельно отбиваемая руда и порода не перемешиваются между собой, сохраняя порционную контрастность, близкую к таковой в естественном залегании. Последующие технологические процессы откатки горнорудной массы от забоя и транспортировки снижают это ценное качество. Поэтому откатка должна производиться отдельно с выпуском через разные рудоспуски в транспортные емкости. На месторождениях с достаточно большой мощностью рудных тел, где применимы системы с открытым очистным пространством и возможностью использования большегрузной техники, сортировка может производиться в ковшах погрузодоставочных машин (ПДМ). Так поступали при отработке пластовых урановых руд горизонтальными слоями с последующей закладкой выработанного пространства [13]. В специально пройденном из транспортной выработки орте, с нормальным гамма-фоном устанавливалась аппаратура РКС-ПДМ с радиометром типа “Карат” [4]. Кассета счетчиков СИ-22Г или два сцинтилляционных датчика с кристаллами NaJ(Tl) Ø 30 × 30 мм подвешивались в 30 см над средним уровнем заполнения ковша рудой. При откатке ПДМ забирает руду на забое и по пути к рудоспускам заезжает в орт. Водитель поднимает ковш до заданного уровня, включает измерение РКС, табло которой по окончании замера сигнализирует о качестве и сорте. Товарные сорта направляются в соответствующие рудоспуски. Отвальный продукт оставляется в качестве закладки выработанного пространства очистного блока.

В условиях открытых разработок взрывание уступа на разрыхление массива без горизонтального перемещения горнорудной массы сохраняет естественную порционную контрастность руды. Селекция осуществляется экскаватором. При добыче урановых руд [29] в ковши экскаваторов монтировались датчики в виде кассет с шестью счетчиками СТС-6. На экскаваторе ЭКГ-3 с емкостью ковша 3 м<sup>3</sup> устанавливались три кассеты. Пульт радиометра помещался в кабине экскаватора. Предусматривалась компенсация фона на месте экскавации. Пороговое значение для разделения руды и породы определялось на руде с содержанием, близким к бортовому, и уточнялось путем сравнения с показаниями автомобильных РКС. С помощью датчиков ковша машинист имел возможность провести измерения по поверхности горнорудной массы, определить порядок экскавации руды и наметить рациональную схему отбора. Как правило, сначала выбираются наиболее богатые участки, затем рядовые и бедные руды. В автосамосвалы загружается руда примерно одинакового качества. Контроль качества руды в самосвале и взвешивание производится на автомобильной РКС. В настоящее время ковшовые радиометры выпускаются НПК “АиМ” [4].

С технологических позиций интересна поточная сортировка горнорудной массы в забое на ленточных конвейерах при загрузке транспортных емкостей. Однако необходимость переоборудования при движении очистного забоя сдерживает практическое применение. Еще больший интерес представляет организация сортировки с определением качества руды низкой крепости на ленте транспортера вру-

бового комбайна, как это применяется при добыче каменного угля. Такой вариант пока на стадии предложения рассматривается для отработки переотложенных редкометалльных руд кор выветривания месторождения Томтор.

#### **2.4. Ядерно-физические методы сортировки горнорудной массы в транспортных емкостях**

При горизонтальной транспортировке руды применяются главным образом шахтные вагонетки и автосамосвалы различной грузоподъемности. С точки зрения применения метода наибольшей простотой отличается сортировка руды в шахтных вагонетках. Она производится на узловых пунктах откаточных горизонтов или руддворах шахтных стволов, где оборудуются рудоконтролирующие станции. Оборудование РКС включает измерительные устройства (датчики, весы), располагаемые на основном пути. Электронная аппаратура обработки, передачи информации и органы управления исполнительными механизмами располагаются в отапливаемом помещении. На РКС оборудуется система путевого хозяйства со стрелками, толкателями, стопорами и т.п. Шахтные вагонетки имеют емкость от 0,6 до 2,5 м<sup>3</sup> при длине от 1 до 2,5 м и глубине 0,8 – 1 м. Руда в вагонетках малого объема с достаточной представительностью может подвергаться измерениям в статическом режиме. При этом датчики РКС обеспечивают 75-процентную эффективность регистрации полезного сигнала с поверхности руды на площади размером 0,6×0,8 м. Вагонетки большей емкости измеряются в движении с постоянной скоростью 0,05-0,2 м/сек. Технические характеристики образцов отечественной аппаратуры РКС приведены в табл. 2.5.

На открытых разработках применяются карьерные самосвалы с размерами порции, например, 4,5 × 3 × 1,5 м. Используется боковое или верхнее расположение датчиков над свободной поверхностью руды на расстоянии 1 – 0,5 м, что предъявляет жесткие требования к реализации методики измерения. Измерения производят в движении, благодаря чему измеряется практически вся площадь и достигается необходимая представительность. Наиболее радикальным решением, обеспечивающим высокую представительность экспресс-анализа руды в таких порциях, представляется следующая конфигурация оборудования РКС. Руда из самосвалов через приемный бункер малого сечения и дробилку крупного дробления разгружается на ленту транспортера. На ней формируется слой руды, который в оптимальных геометрических условиях измеряется датчиком транспортной РКС. Выделенные сорта направляются в соответствующие накопительные бункеры. В этом случае перемешивания самосвальных порций не происходит. При сохранении контрастности руды внутри порции возможно дополнительное разделение.

Технические характеристики аппаратуры РКС

| Тип аппаратуры, шифр, разработчик   | Объект измерения | Детектор                       | Источник возбуждения | Опред. элементы             |                             | Показатели опытной эксплуатации |                        |                            |
|---|------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|----------------------------|
|   |                  |                                |                      | кол-во одн-новр. опр. элем. | диапазон определ. элементов | элемент                         | пределы обнаружения, % | месторождения              |
| <b>РКС на основе гамма-метода:</b><br>УКРС "Алмаз", "Алмаз-М"<br>"Апатит-2"<br>"Караг"<br>НПК"АйМ"Вост. ГОКа, Желтые Воды | ш. в., а/с.      | NaI(Tl)                        | -                    | 1                           | U, Th                       | U, Th                           | 0.005                  | Урановые м-ния             |
|   | ш. в., а/с.      | NaI(Tl)                        | -                    | 2                           | U, Th                       | U, Th                           | 0.005                  |                            |
|   | ковши ПДМ        | NaI(Tl)                        | -                    | 1                           | U, Th                       | U, Th                           | 0.01                   |                            |
| <b>РКС на основе гамма-гамма метода:</b><br>"Скаг", "Руно-М", "Фреска"<br>ВНИИТФА /ВНИИРТ/                                | ш. в., а/с.      | NaI(Tl)                        | Cs-137<br>Am-241     | 2                           | Ba, Pb                      | Ba, Pb                          | 5.0; 0.2               | Алмалык<br>Зыряновское     |
| <b>Рентгенорадиометрические РКС:</b><br>"Ромул", "Кронштадт", "Комета", "Фобос"<br>СНИИП                                  | ш. в.            | Si-ППД 200мм<br>СРПО-309Xe, Kr | Am-241<br>Cd-109     | 4                           | Nb-Gd<br>Mn-Mo              | Sn, TR<br>Mn, Cu                | 0.06; 0.05<br>0.5; 0.2 | Хеммерляйн<br>Фестивальное |
|   |                  | Ge-ППД 400мм                   | Co-57                |                             | Sn-Pb                       | W                               | 0.1                    |                            |
|   |                  | СРПО-309,<br>СИ-11Р Xe, Kr     | ПРАМ                 | 1                           | Cr                          | Cr                              | 0.5                    |                            |
| РКС-А<br>ООО"РАДОС", Красноярск   | ш. в., а/с.      |                                |                      |                             |                             |                                 |                        |                            |
| РКС-А<br>ЗАО"Интегра"   | ш. в., а/с.      |                                |                      |                             |                             | Au                              |                        | Кок - Потас                |
| <b>РКС на основе фотонейтронного метода:</b><br>РКС-2Б, РКСБ-2<br>ВНИИХТ, НПК"АйМ" Желтые Воды                            | ш. в.            | СНМ-1, СНМ-18                  | Sb-124               | 1                           | Be                          | BeO                             | 0.01                   | Мальшевское                |
| <b>РКС на основе нейтронных методов:</b><br>ЛГХК, ВНИИХТ  | ш. в.            | СТС                            | Po -Be               | 1                           | F                           | F                               | 2                      | Наугарзан                  |

Примечание: ш. в. – шахтная вагонетка, а/с. – автосамосвал.

### 2.4.1. Гамма метод

При добыче радиоактивных руд экспресс-анализ горнорудной массы в шахтных вагонетках с сортировкой на РКС применяется в обязательном порядке. Измерения выполняются в высокоэнергетической области спектров урана и тория с продуктами их распада и линии изотопа  $^{40}\text{K}$ . Для устранения влияния  $Z_{\text{эфф}}$  низкоэнергетическая часть спектра срезается свинцовыми фильтрами с поверхностной плотностью 3-4 г/см<sup>2</sup> или дискриминируется по уровню 150 – 250 кэВ. Глубинность метода, определяемая интервалом ослабления выхода гамма-излучения в 10 раз, зависит от вещественного состава и в среднем составляет для бедных руд около 20 см. Гамма-поле вагонетки с рудой может быть представлено в виде поля параллелепипеда (рис. 2.3) [13]. Наиболее оптимальные области расположения датчиков – сверху или сбоку по центру вагонетки. Стальные борта вагонетки ослабляют гамма-излучение, частично выполняя роль фильтра низкоэнергетического излучения. Серийная аппаратура УРКС СРК-2, а в современном исполнении - РКС "Алмаз-М" [4]) включает в себя четыре датчика и пульт обработки информации. Исполнительными механизмами по сигналам с пульта управляет стойка автоматики. Датчики располагаются попарно сбоку вагонетки на расстоянии 20-30см от бортов. Используются сцинтилляционные блоки детектирования с кристаллами NaI(Tl) Ø40×40 мм и свинцовыми коллиматорами конического типа с углом раствора 120°. Оператором вводится необходимая служебная информация, содержащая временные и пространственные параметры для каждой порции или в целом по составам. В условиях рудника с установок РКС "Алмаз-П" [4] через модемные устройства передается информация по телефону в центральный пункт, где обрабатываются данные о добыче по блокам, горизонтам, бригадам, участкам и т.п. Этот материал используется руководством участков для оперативного управления технологическим процессом.

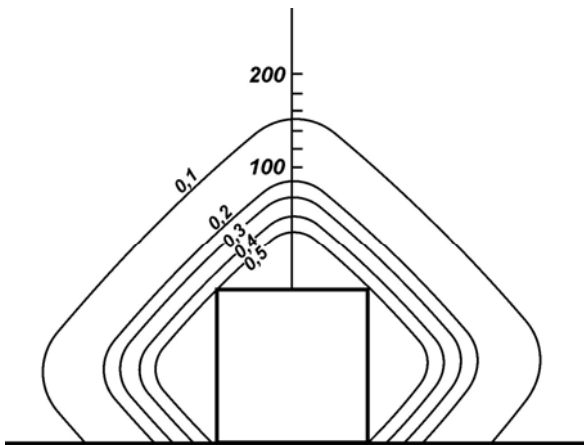


Рис. 2.3. Гамма-поле параллелепипеда (вагонетки) с изолиниями уровня ослабления относительно излучения бесконечного полупространства.

В производственном цикле градуирование аппаратуры выполняется путем сопоставлений с валовым опробованием представительных партий руды с вычислением основного пересчетного коэффициента и поправочных коэффициентов. В начальном этапе применяется градуировка на рудных моделях с последующей проверкой контрольных партий руды валовым опробованием. Градуировочные моде-

ли представляют собой закрытые вагонетки с дробленой рудой. Руда измельчается до – 5 мм, многократно перемешивается и укладывается слоями толщиной 10 см, изолированными друг от друга полиэтиленовой пленкой. Содержание основных и попутных компонентов определяется химическим анализом повышенного класса точности с обязательным внешним контролем. Вагонетку герметизируют. Через 30 дней, когда устанавливается радиоактивное равновесие с радоном и продуктами его распада, модель готова к употреблению. Количество моделей изготавливается равным количеству сортов (минимум три). Они должны характеризовать весь диапазон изменения содержания урана в рудах. Фон измеряют на точно такой же вагонетке, заполненной нерадиоактивной породой. Измеряют скорость счета в имп/сек. за вычетом фона, которая пропорциональна содержанию равновесного урана. Градуировочная зависимость линейна до 0,8%U. По измерениям моделей не реже одного раза в квартал определяют пересчетный коэффициент установки. В пересчетный коэффициент вводят поправки за радиоактивное равновесие, эманирование и отношение Th к U по результатам контрольного валового опробования не менее 20 вагонеток для каждого типа руды. В контрольную партию отбирают вагонетки с нормальным заполнением рудой типичного грансостава, влажности и содержания. Градуировочные модели служат для периодической градуировки РКС на разных пунктах и периодического контроля чувствительности установок.

Чувствительность применяемых сцинтилляционных датчиков NaJ(Tl) составляет не менее 3 имп/сек. на мкР/час, что позволяет надежно определять содержание от 0,005%U<sub>3</sub>. Относительная среднеквадратичная погрешность единичного экспресс-анализа на РКС составляет 15 – 30%, в том числе погрешность представительности - 10 –30%, аппаратурная - 2 – 5%, вследствие вариаций: коэффициента эманирования около 5%, коэффициента радиоактивного равновесия до 10%, уровня заполнения вагонеток 4 – 8% [13]. Систематические погрешности появляются, в первую очередь, вследствие загрязнения вагонеток и достигают плюс 5-10%, за счет внешнего фона 3 –5% и сегрегации руды при транспортировке до минус 5 – 10%. Близкие по величине параметры приводятся для автосамосвальных РКС. Однако для автосамосвалов предел обнаружения получается не лучше 0.01% U<sub>3</sub>. Особенность методики градуирования автосамосвальных РКС - определение пересчетных коэффициентов по сопоставлению с входным контролем обогащательной фабрики.

Сортировкой на РКС выделяют забалансовую руду с содержанием менее 0,02% U<sub>3</sub>, фабричную руду - до 0,2% U<sub>3</sub>, нуждающуюся в предварительном обогащении на радиометрической обогащательной фабрике (РОФ), и товарную руду, отгружаемую потребителю. Если РОФ, как это показано на рис. 2.4, входит в горнодобывающее предприятие, на ее выходе получается товарная руда, представляющая собой сумму продуктов: концентрата сепарации, обогащенного отсева (фракция минус 25 мм) и кека обезвоживания шламов, которая шихтуется богатой штуфной рудой, выделенной на РКС.

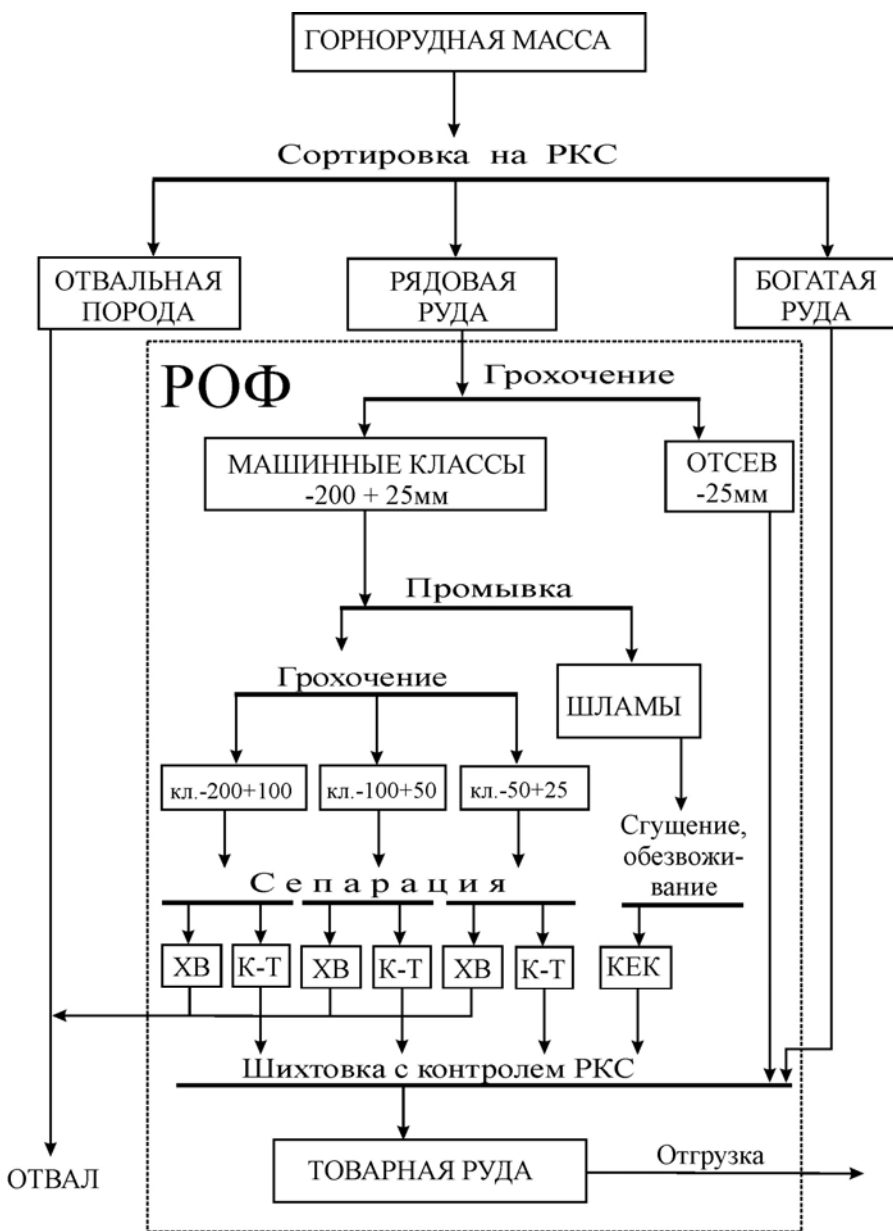


Рис. 2.4. Схема радиометрического обогащения урановых руд на радиометрической обогатительной фабрике (РОФ) шахты 371 месторождения Нидершлема-Альбберода.  
ХВ – хвосты, К-Т – концентрат.

#### 2.4.2. Гамма-гамма метод

Сортировку нерадиоактивных руд гамма-гамма методом осуществляют путем измерения рассеянного рудой излучения внешнего изотопного источника. Рабочий диапазон энергий от 50 до 660 кэВ перекрывается изотопами:  $^{137}\text{Cs}$  (660 кэВ),  $^{75}\text{Se}$  (136 и 270 кэВ),  $^{170}\text{Tm}$  (52 и 84 кэВ) и  $^{241}\text{Am}$  (59,6 кэВ). В указанном диапазоне происходят два основных процесса взаимодействия гамма-излучения с веществом – комптоновское рассеяние на электронах и фотоэлектри-

ческое поглощение атомами. Используются два варианта геометрии измерения. В геометрии прямого отражения источник и детектор располагаются на удалении от свободной поверхности руды. Воздух служит промежуточным слоем. Спектр рассеянного излучения представляет собой суперпозицию спектров однократно и многократно рассеянных пиков некогерентного излучения  $E_{\text{нкг}}$ . Их положение на энергетической шкале определяется формулой Комптона:

$$E_{\text{нкг}} = \frac{E_0}{1 + (E_0 / mc^2)(1 - \cos \theta)}$$

где  $E_0$  – энергия первичного излучения,  
 $\theta$  – угол рассеяния гамма-квантов,  
 $mc^2 = 511$  кэВ – энергия электрона в покое.

Регистрируется преимущественно однократно рассеянное излучение. Вклад многократно рассеянного невелик и уменьшается с увеличением  $Z_{\text{эфф}}$  руды. Если энергия первичного излучения оказывается выше К-краев возбуждения всех элементов, входящих в состав руды, эффективный атомный номер определяется как

$$Z_{\text{эфф}} = \sqrt[3]{\sum_i q_i Z_i^3}$$

где  $Z_i$  – атомные номера элементов,  
 а  $q_i$  – их содержания в руде.

При изменениях расстояния до поверхности руды (толщины промежуточной зоны) и плотности наблюдаются изменения  $Z_{\text{эфф}}$ . Для его компенсации используют измерения в двух или более областях энергетического спектра.

Вариант контактной геометрии измерения подразумевает прижим устройств датчика к бортам вагонетки. Промежуточным слоем является стальной лист постоянной толщины. При длине зонда  $R$  (здесь и далее – расстояние между источником и детектором), много большем длины свободного пробега квантов, начинают преобладать многократно рассеянные кванты, которые имеют тенденцию накапливаться, образуя в спектре максимумы диффузионно рассеянного гамма-излучения. Положения максимумов зависит от среды. Например, для углей ( $Z_{\text{эфф}}=7$ ) максимумы образуются в области 40 – 50 кэВ, для гранита ( $Z_{\text{эфф}}=13.5$ ) – в области 90 – 100 кэВ. Если энергия первичного излучения меньше 100кэВ, а  $Z_{\text{эфф}} > 10-13$ , измерения в условиях геометрии диффузионного отражения из-за сильного фотопоглощения теряют смысл. Аналитические выражения для потоков рассеянного гамма-излучения получаются с помощью метода статистических испытаний (метод Монте-Карло). Они громоздки и здесь не имеет смысла их приводить. Для учета переменной плотности и влияния промежуточной зоны применяются инверсионные зонды с использованием нескольких источников или детекторов [1,5].

Экспресс-анализ в транспортных емкостях возможен при наличии тесной корреляции между эффективным атомным номером и содержанием полезного компонента при резком различии  $Z_{\text{эфф}}$  руды и вмещающей породы. Это условие выполняется на рудах простого состава, таких как железистые кварциты, баритовые и др., имеющих при этом достаточно высокие содержания. Сопутствующие минералы с близким или более высоким  $Z_{\text{эфф}}$  существенно осложняют проведение измерений и соответственно сортировку. Их влияние оценивается концентрацией, эквивалентной единичной концентрации основного компонента (табл. 2.6) [26].

**Эквивалентные соотношения основных и сопутствующих минералов  
по взаимодействию с внешним гамма-излучением**

| Руда              | Основной минерал<br>с концентрацией, принятой<br>за единицу | Сопутствующие минералы |                          |
|-------------------|---|------------------------|--------------------------|
|                   |   | минерал                | эквивалент<br>в отн. ед. |
| Баритовая         | Барит   | Пирит                  | 2,1                      |
|                   |   | Галенит                | 0,6                      |
| Вольфрамовая      | Вольфрамит, шеелит  | Кальцит                | 4,2                      |
|                   |   | Пиролоюзит             | 1,1                      |
| Железная          | Магнетит  | Кальцит                | 0,6                      |
|                   |   | Гематит                | 0,9                      |
| Марганцевая       | Пиролоюзит  | Антимонит              | 1,6                      |
|                   |   | Барит                  | 1,7                      |
| Ртутная           | Киноварь  | Пирит                  | 3,6                      |
|                   |   | Сфалерит               | 2,9                      |
| Свинцово-цинковая | Галенит   | Барит                  | 1,7                      |
|                   |   | Пирит                  | 1,2                      |
|                   | Сфалерит  | Галенит                | 0,3                      |
|                   |   | Пирит                  | 0,6                      |
| Сурьмяная         | Антимонит   | Барит                  | 0,6                      |
|                   |   | Киноварь               | 0,6                      |
| Хромовая          | Хромшпинелиды   | Магнетит               | 1,3                      |

Данные табл. 2.6 показывают нецелесообразность применения метода на большинстве комплексных руд, однако метод нашел широкое применение на свинцово-баритовых рудах Средней Азии. Установка, созданная для экспресс-анализа свинцовых руд на Зыряновском комбинате [11] (рис. 2.5), использовала принцип измерения рассеянного излучения через борт вагонетки. Измерения проводили в статических условиях. Контейнеры с источниками  $^{137}\text{Cs}$  активностью по 50 мКи прижимали к стенке вагонетки. Рассеянное излучение измеряли двумя касетами счетчиков ВС-9. Время измерения составляло 10 сек. На контейнерах этой же установки, заполненных рудой и породой, производился контроль чувствительности. Впоследствии установка "Скат" аналогичного типа была разработана и внедрена ВНИИРТом на целом ряде месторождений (см. табл. 2.5). Тем же институтом для контроля и сортировки свинцовых руд в вагонетках, автосамосвалах и вагонах в движении создана более совершенная установка "Фреска" [3]. В этой аппаратуре применена геометрия измерения свободной поверхности руды с подвеской блока возбуждения-детектирования на расстоянии до 1 м. Изотопный источник  $^{137}\text{Cs}$  в коллиматоре из вольфрама располагался в центре сцинтиллятора NaJ(Tl), что, по мнению авторов, эквивалентно двойному инверсионному зонду и компенсирует влияние изменения расстояния до руды в пределах 50-60 см. В регистрируемом спектре выбирались энергетические диапазоны 200-220 и 90-110 кэВ, и вычислялось спектральное отношение, величина которого коррелирует с содержанием свинца. Градуировка проводилась путем сопоставления с данными фабричного опробования. На результаты влияют изменения плотности и структурно-текстурных особенностей. Установки эксплуатировались на рудниках Алмалыкского, Ачисайского и Зыряновского ГОКов [46].



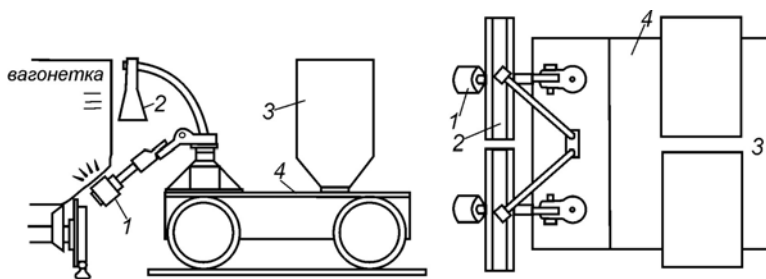


Рис. 2.5. Установка для экспресс-анализа свинцовых руд.

1 – контейнеры с источниками; 2 – кассеты счетчиков; 3 – емкости с рудными моделями; 4 – тележка.

### 2.4.3. Рентгенорадиометрический метод

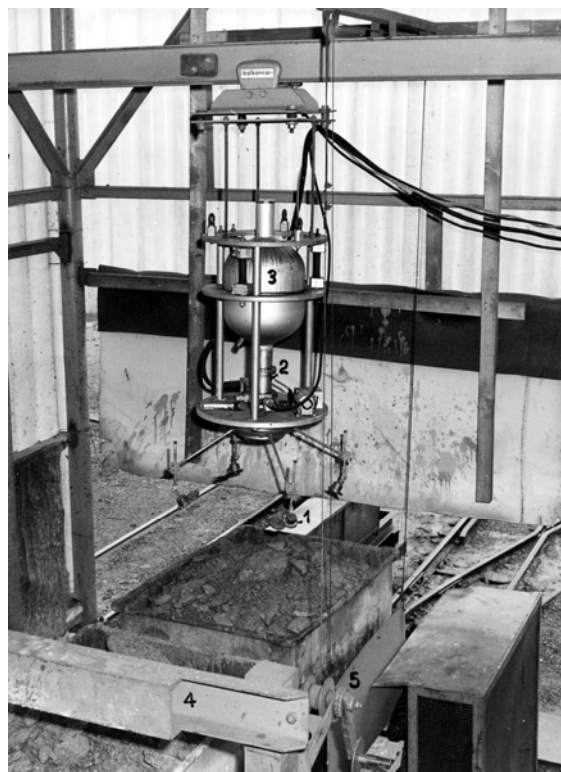
Рентгенорадиометрический метод экспресс-анализа обладает широким диапазоном применения - от руд черных до руд цветных и редких металлов. Физические основы метода изложены в первой части настоящей книги. Характеристики источников возбуждения даны в табл. 3 приложения. Основная особенность метода – его малая глубинность, связанная с относительно низким энергетическим диапазоном возбуждаемого характеристического рентгеновского излучения. Толщина измеряемого слоя в зависимости от энергии составляет от долей до первых десятков миллиметра, поэтому достоверность экспресс-анализа руды в транспортных емкостях обеспечивается исключительно за счет высокой степени перемешивания при взрывной отбойке. Относительная погрешность единичного измерения по данным сопоставлений с валовым опробованием порций руды в вагонетках составляет 10-25% при содержаниях выше бортовых [33]. При этом погрешность представительности равна 10-20%, аппаратурная - на уровне 5%. Методическая погрешность, которая определяется в основном изменчивостью структуры руды (крупности зерен минералов полезного компонента), может достигать 10-20%. Влияние вещественного состава в достаточной степени учитывается способами обработки информации амплитудных спектров. Естественная влажность руды по данным экспериментов практически не вносит вклада в погрешность анализа. Определенное влияние оказывает загрязненность поверхности горнорудной массы. За счет пыли и мелких фракций, обогащенных рудными минералами, наблюдается завышение измеренных содержаний в среднем на 5%. На практике в подавляющем большинстве случаев от предварительного обмыва поверхности горнорудной массы отказываются. Естественная радиоактивность руды (если не учитывать мешающий вклад характеристических линий U и Th) не оказывает влияния на результаты измерений, так как применяемые детекторы практически прозрачны для жесткого гамма-излучения. Геометрия измерения подбирается таким образом, что колебания уровня заполнения емкостей в пределах  $\pm 30$  см не влияли на результаты измерений.

В отечественном приборостроении развивались два направления разработки аппаратуры РКС, отличающиеся уровнем сложности применяемого оборудования, способами возбуждения и регистрации.

#### *Аппаратура на базе полупроводниковых детекторов и радионуклидных источников*

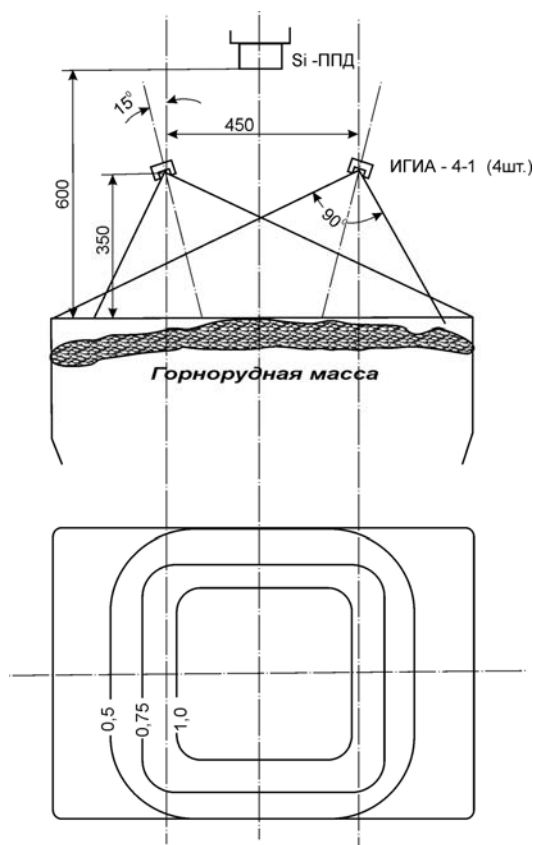
Первой организацией, разработавшей аппаратуру РКС для цветных металлов и поставившей опытные образцы в 1975-1977 гг. в СГАО "Висмут", был Союзный НИИ Приборостроения (СНИИП). Им разрабатывалась аппаратура с использованием полу-

проводниковых детекторов (ППД) и радионуклидных источников. Область применения – экспресс-анализ сложных комплексных руд в шахтных вагонетках [10]. Последняя разработка аппаратуры РКС этой серии «Комета-М» включала датчик, подвешиваемый над свободной поверхностью руды, комплект измерительной и сервисной аппаратуры (блоки аналоговой и цифровой обработки, дисплей, принтер, блоки согласования и управления исполнительными механизмами), которые располагаются в отопляемом помещении. Датчик представляет собой полупроводниковый детектор с площадью чувствительного слоя  $200 \text{ мм}^2$  с энергетическим разрешением не хуже  $300 \text{ эВ}$  по линии  $5,9 \text{ кэВ}$ , помещенный в вакуумную камеру и охлаждаемый жидким азотом (рис. 2.6). Для экспресс-анализа на элементы с атомными номерами до 57 (группа La) используются Si(Li)- ППД типа БДЕР-2К27,28,29, для элементов с более высокими атомными номерами - детектор особо чистого германия Ge(ОЧГ)-ППД типа БДЕР-2К33,34,35. На датчике размещаются также контейнеры-коллиматоры с изотопными источниками, которые вместе с детектором над плоскостью свободной поверхности руды образуют геометрию измерения. Конструкция датчика должна обеспечивать свободный проход транспортной емкости. Для шахтных вагонеток минимальный зазор между кромкой бортов вагонетки и конструктивными элементами датчика должен быть не менее  $300 \text{ мм}$ . Прохождение кусков крупностью более  $300 \text{ мм}$ , так называемых негабаритов, исключается установкой механического ограничителя. В случае их появления состав останавливается, негабариты разбиваются вручную. По опыту эксплуатации РКС их появление наблюдается в  $3\%$ , а с принятием специальных мер при загрузке менее чем в  $1\%$  случаев.



**Рис. 2.6. Измерительное устройство аппаратуры «Комета-М» шахтной РКС.**  
1 – контейнеры-коллиматоры с радионуклидными источниками, 2 – криостат с ППД, 3 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 4 – отсекаль негабаритов, 5 – защитный экран.

При выборе геометрии измерения стремятся обеспечить заданный предел обнаружения при максимально возможной площади измерения. Эти противоречащие друг другу требования выполняют экспериментально путем изменения расстояния детектор-источников, изменения углов наклона и телесных углов коллимации. При этом сохраняется принцип суперпозиции. Под площадью измерения (зоной поверхностной чувствительности) понимается часть поверхности, в пределах которой эффективность регистрации (уровень регистрации характеристического излучения полезного компонента) отличается от средней не более чем на  $\pm 25\%$ . Характер ее изменения отслеживают путем измерения интенсивности характеристического излучения металлического диска или пластины, перемещая на плоскости по сетке  $10 \times 10$  см (рис. 2.7). При экспресс-анализе руды в транспортных емкостях до  $1 \text{ м}^3$  в статических условиях удается обеспечивать одинаковый уровень эффективности регистрации на площади  $0,5 \times 0,5$  м с помощью четырех радионуклидных источников. Для измерения вагонеток большой емкости в движении организуется так называемая “щелевая геометрия” с расположением источников попарно на разной высоте по обе стороны от детектора по линии вкрест движения вагонетки. Изменением высоты подвески и расстояния источники – детектор, а также глубины и угла коллимации добиваются одинаковой эффективности регистрации на интервале, где содержание компонента измеряется с одинаковой чувствительностью.



**Рис. 2.7. Геометрия измерения шахтных вагонеток небольшой емкости в статических условиях.**

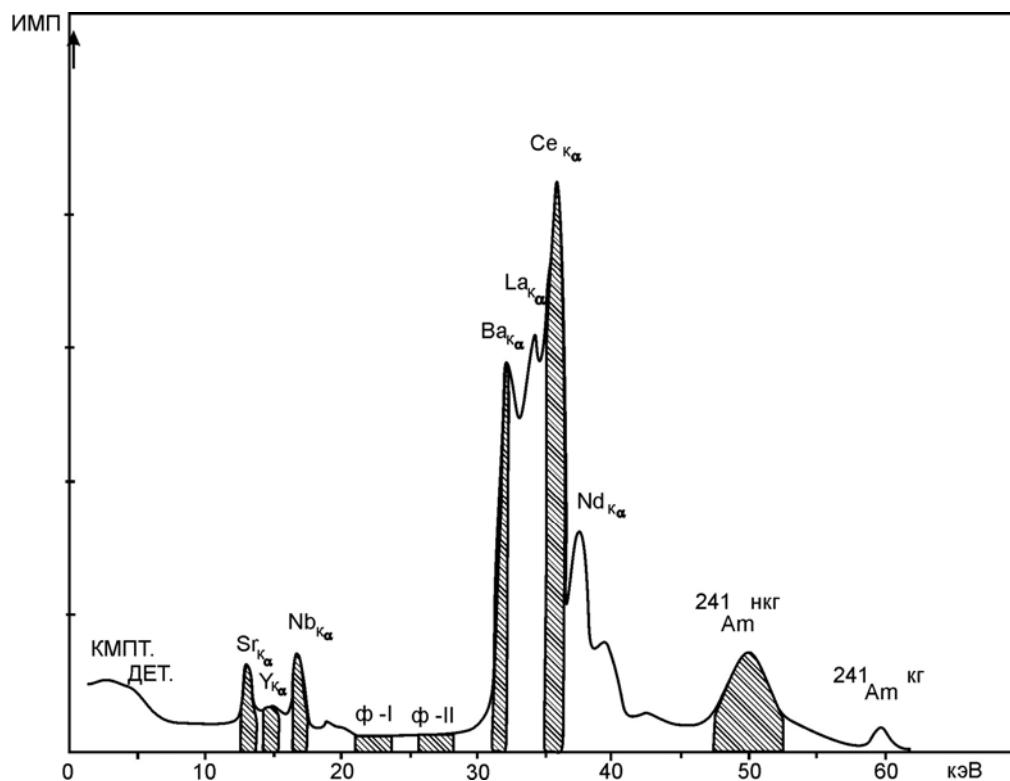
Изолинии проведены в относительных единицах эффективности регистрации аналитической линии (поверхностной чувствительности).

Сочетание ППД с радионуклидными источниками определенного вида позволяет выбирать оптимальные условия возбуждения и регистрации элементов полезного компонента. Так, например, источники  $^{57}\text{Co}$  типа КИГ-АД-4 или КИГ-АДМ-4 активностью 5 ГБк с гамма-линиями 123 кэВ и 136 кэВ эффективно возбуждают группу элементов от номера 57 и выше. Высокое разрешение детектора ОЧГ дает возможность использовать для определения W и Pb отдельные линии К-серий на относительно низком фоне. Опыт показал, что в этом сочетании достаточно просто реализуется экспресс-анализ вольфрама в транспортных емкостях с пределом обнаружения 0.1%  $\text{WO}_3$ . На месторождении Пела-Глобенштайн осуществлялась одновременная сортировка вольфрам-оловянных руд с источниками  $^{57}\text{Co}$  и  $^{241}\text{Am}$  и ОЧГ-детектором. Существенным препятствием при внедрении методики является высокая стоимость источников  $^{57}\text{Co}$  при малом периоде полураспада (0,75 года), обуславливающим их частую замену.

Широкий диапазон элементов от As до Se охватывается радионуклидным источником  $^{241}\text{Am}$ , испускающим моноэнергетическую линию с энергией 59,6 кэВ с периодом полураспада 458 лет в сочетании с Si(Li)- ППД. Применяются источники типа ИГИА-4-1 и ИГИА-5-1 активностью соответственно 22 и 71 ГБк. В качестве примера на рис. 2.8 приводится регистрируемый спектр редкометалльной руды месторождения Томтор. Существенным моментом является то, что низкая (порядка 2%) эффективность регистрации Si(Li)- ППД рассеянного излучения позволяет использовать поток возбуждающего излучения большой мощности без перегрузки сигнального тракта регистрирующей аппаратуры. При этом уровень возбуждения линий мягкой части спектра излучения оказывается достаточным для достижения пределов обнаружения по Nb и Y на уровне 0,1%. Применение более эффективно возбуждающих эти элементы источников  $^{109}\text{Cd}$  нецелесообразно из-за их высокой стоимости и относительно низкого периода полураспада 1,3 года. Для оптимально возбуждаемых источником  $^{241}\text{Am}$  элементов от Mo до Se пределы обнаружения составляют 0.02-0.05% при времени измерения 20-60 сек. Интегральные загрузки  $n \cdot 10^3$  имп/сек.

Обработка информации в аппаратуре типа "Комета-М" осуществляется блоками аналогового преобразования (усиление, восстановление постоянного уровня, режекция наложений и т.п.) и цифровой обработки с жестко программируемым процессором (аналого-цифровое преобразование, операции с цифрами в задаваемых режимах). Набор информации ведется в двух режимах. Для измерений в статических условиях предусмотрен ручной режим со временем экспозиции от 1 до 100 сек. Для измерения вагонетки в движении со скоростью 0,2-0,4 м/сек. начало и конец измерения задаются срабатыванием так называемого «быстрого дискриминатора» по превышению порога за три тактовых интервала длительностью 10 мс в начале или по спаду интегрального счета - в конце измерения. При этом набор и обработка ведется по квантованным секундным интервалам с последующим усреднением. Предусмотрено до 17 зон отбора импульсов амплитудного спектра. В качестве аналитического параметра используется спектральное отношение зарегистрированных импульсов в зонах отбора: аналитической линии за вычетом фона и вкладов мешающих элементов к количеству импульсов, зарегистрированному в зоне отбора однократно рассеянного излучения (см. рис. 2.8). Вклад фона и линий мешающих элементов вычитается с использованием постоянных коэффициентов по способу Долби. Нормирование и выбор положения зоны отбора рассеянного излучения дает возможность в достаточной мере компенсировать влияние изменения расстояния до поверхности руды в пределах  $\pm 20$  см и изменения состава вмещающих пород (так называемой матрицы). Положение зоны рассеянного излучения находится в области

совмещения спектров вмещающих пород разного состава, заведомо не содержащих анализируемого элемента. Эти спектры легко получают на анализаторах с предусмотренным режимом остановки набора по заданному количеству импульсов в зоне, который обеспечивает таким образом нормирование по каналу анализируемого элемента. Следует отметить, что в приведенном примере (см. рис. 2.8), потребовался дополнительный учет подвозбуждения аналитических линий Nb, Y характеристическим излучением Ba и TR путем введения информации их зон отбора с коэффициентами в знаменатель при вычислении величин спектрального отношения.



**Рис. 2.8. Спектр вторичного излучения редкометалльной руды, регистрируемый Si(Li)-ППД с источником <sup>241</sup>Am.**

Содержания: SrO – 4%, Y<sub>2</sub>O – 1,2%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 4%, BaO – 3,6%, CeO<sub>2</sub> – 7,7%. Выделены и заштрихованы зоны отбора аналитических и мешающих линий, фона и рассеянного излучения источника <sup>241</sup>Am.

Аналитический параметр пересчитывается в содержание полезного компонента с использованием кусочно-линейной аппроксимации градуировочной кривой корреляционной зависимости по формуле:

$$C_{1-4} = D_{0-3} + K_{1-4} \frac{A_0 \pm \sum \pm A_{1-14} N_{1-14}}{B_0 + \sum B_{15-17} N_{15-17}},$$

где  $C_{1-4}$  – содержание в одном из четырех участков кусочно-линейной зависимости,  $D_{0-3}$  – начальное содержание каждого участка,  $K_{1-4}$  – пересчетные коэффициенты,  $A_{0-14}$  и  $B_{0-15-17}$  – постоянные коэффициенты,  $N_{1-17}$  – количество импульсов по зонам отбора.

При измерениях в статических условиях набор информации осуществляется однократно за заданное время экспозиции. При измерениях в движении набор и обработка ведется за квантованное (0,1;...1 сек.) время с последующим осреднением с целью учета изменений геометрических условий и вещественного состава руды. Измеренные содержания сравниваются с заданными граничными и в сопровождении служебной информации выводятся на жидкокристаллический индикатор пульта оператора, принтер и внешнюю ЭВМ.

Градуирование РКС выполняют непосредственно на емкостях с рудой для исключения влияния мешающих факторов, трудно поддающихся учету другими способами. В оптимальном варианте каждая измеренная порция для сравнения целиком опробуется валовым способом. При отсутствии такой возможности производят следующие операции:

- после измерения вагонеток с характерной для технологического типа рудой отбираются вагонетки с равномерным заполнением, средней кусковатостью и содержаниями, близкими к среднему в партии данной отбойки по измерениям на РКС,
- с поверхности руды каждой вагонетки отбирается задиrkовая проба слоем толщиной, равной глубинности метода измерений, а для малоглубинных методов - равной среднему размеру куска и площадью, соответствующей площади измерения датчика,
- отобранная проба распределяется на противне и измеряется на РКС с многократным перемешиванием в геометрических условиях, воспроизводящих условия рядовых измерений руды в вагонетках,
- материал пробы измельчается с сокращением по обычной для опробования схеме до аналитической крупности,
- анализы выполняются двумя лабораториями и желательно разными методами,
- строятся корреляционные зависимости между результатами анализов и средними значениями измерений на РКС, которые аппроксимируются функциональными или кусочно-линейными зависимостями с выводом аналитических выражений для последующего вычисления содержания компонента.

На каждом участке достаточно получить около 30 сопоставлений в диапазоне характерных содержаний. Всего по каждому типу руды, вскрытому и прослеженному по падению и простиранию хотя бы тремя пересечениями горными выработками, для градуирования РКС потребуется не менее 100 сопоставлений.

Неоспоримым достоинством аппаратуры, использующей ППД и радиоизотопные источники, является высокая селективность экспресс-анализов и стабильность сигнального тракта, присущая полупроводниковым детекторам. К недостаткам следует отнести относительно низкую надежность работы азотноохлаждаемых ППД в производственных условиях главным образом из-за разгерметизации вакуумных камер вследствие температурного и коррозионного воздействия на бериллиевое окно, а также необходимость использования жидкого азота с периодичностью заливки не реже одного раза в неделю. Альтернативой применению охлаждаемых ППД в настоящее время могут служить Pin-детекторы на основе Si и CdTe с электромагнитным охлаждением (эффект Пельтье). Фирмой Amtel (США) поставляются такие детекторы с высоким энергетическим разрешением и площадью чувствительного слоя 25 мм<sup>2</sup>. Необходимая статистическая точность может быть обеспечена путем увеличения числа детекторов и применения рентгеновских трубок в качестве источников возбуждающего излучения.

## Аппаратура на базе пропорциональных счетчиков и рентгеновских трубок

Другое направление разработки аппаратуры РКС строилось на использовании рентгеновских трубок, генерирующих возбуждающее излучение, и пропорциональных счетчиков в качестве детекторов. Спектры излучения рентгеновских трубок прострельного типа, применяемых в аппаратуре РКС, приведены на рис. 2.9. Использование поглощающих фильтров позволяет на относительно низком и ровном фоне выделять аналитические линии с энергией до 15-17 кэВ у трубок с Ag анодом и до 26 кэВ - у трубок с Re анодом. Элементы с более высокими энергиями характеристических линий измеряются на высоком переменном фоне тормозного излучения. При этом существенно снижается предел обнаружения, и выдвигаются жесткие условия по стабилизации сигнального тракта аппаратуры. Применение вторичных мишеней, широко практикуемое в аналитической аппаратуре, в данном случае оказывается неэффективным из-за существенного ослабления потока излучения. Для рентгеновских трубок с W анодом при напряжении 80-100 кВ наблюдается следующий относительный выход излучения вторичных мишеней: ряд Mo-Te 0,38 – 0,33, TR 0,20 – 0,16, W – Pb 0,05 – 0,03. В данном случае особый интерес представляют мишени тяжелых металлов, которые могут быть использованы для возбуждения только с трубками очень большой мощности.

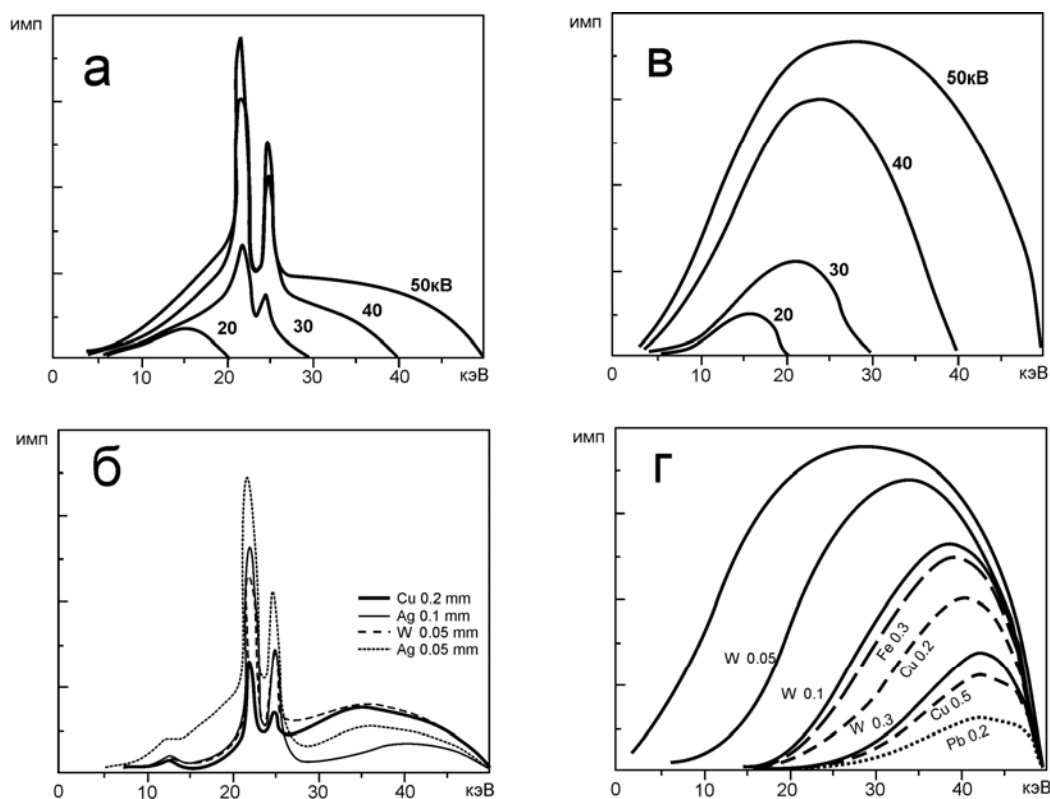


Рис. 2.9. Спектры излучения рентгеновских трубок прострельного типа БС-6 с анодом Ag (а, б) и Re (в, г) при различном напряжении на аноде (а, в) с использованием поглощающих фильтров из металлической фольги разной толщины (б, г) при напряжении на аноде 50 кВ. Регистрация – Ge(0ЧГ)-ПД.

В современной аппаратуре РКС применяется маломощный рентгеновский аппарат ПРАМ. Он состоит из рентгеновского блока Ø95, длиной 420 мм с трубкой прострельного типа БС-6, блока питания 260×205×70 мм и пульта управления 190×120×70 мм. Напряжение на рентгеновской трубке 20-50 кВ, ток до 50 мкА. Она испускает тормозное рентгеновское излучение с энергией до 50 кэВ. Рентгеновские трубки БС-6 выпускаются АОЗТ "Светлана-Рентген" с Cr, Cu, Ag и Re – анодами.

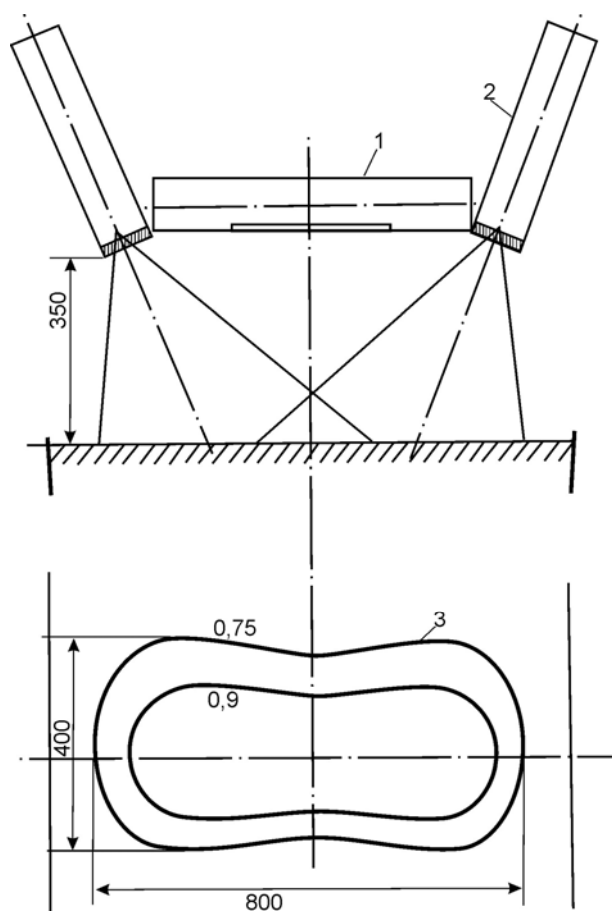
В качестве детектора для РКС в НПО "Буревестник" был разработан пропорциональный счетчик СРПО-309 с площадью входного окна 150 см<sup>2</sup>. Его габаритные размеры 450×80×80 мм. Входное окно размерами 350×50 мм закрыто фольгой 0,15 мм Ве. Счетчик заполнен газовой смесью 90%Xe(Kr) + 10% CH<sub>4</sub> при давлении 380 мм рт.ст. Рабочее напряжение до 2000 В. Энергетическое разрешение по линии 5,9 кэВ не хуже 20%. Максимальная импульсная нагрузка 5·10<sup>4</sup> имп/сек. Нароботка по импульсам не менее 10<sup>11</sup>.

Аппаратура РКС на базе рентгеновского аппарата ПРАМ и пропорциональных счетчиков изготавливается красноярской фирмой ООО «РАДОС» [43] под названием рудоконтролирующая станция РКС-А. Она представляет собой полностью автоматизированный рентгенорадиометрический комплекс, управляемый промышленным компьютером. Предназначается для контроля качества руд в транспортных емкостях и на ленте транспортера для сортировки и управления рудопотоками. Руда, например, в самосвалах подвергается измерению (рис. 2.10), при перемещении под модулем блока рентгеновского БР-РГУ со скоростью не выше 0,2 м/сек. В блоке БР-РГУ используются пропорциональный счетчик СРПО-309 или счетчик СИ11-Р и два излучателя типа ПРАМ. Детектор и излучатели размещены по линии поперек направления перемещения транспортной емкости, образуя "щелевую геометрию" (рис. 2.11). Блок сконструирован в сборке с реперным градуировочным устройством. Располагается над свободной поверхностью руды с удалением на 0,3-0,6 м. Оптимальные условия возбуждения и регистрации достигаются выбором газа-наполнителя детектора (Xe, Kr) и энергии возбуждающего излучения. Фон под рентгеновской линией минимизируется при установке поглощающих фильтров на выходное окно трубок. При измерениях используют методику определения спектральных отношений как наиболее помехоустойчивую. Время экспозиции 2-4 сек. По данным авторов разработки [43], область применения экспресс-анализа охватывает диапазон от Са до U. Определенные трудности представляет экспресс-анализ в области низких энергий (группа черных металлов) из-за снижения выхода флюоресценции и заметного поглощения излучения воздухом. Однако требования к уровню пределов обнаружения для этой группы не столь высоки. По рекламируемым техническим показателям пределы обнаружения основных определяемых компонентов имеют величину порядка 0,1%. Селективность выделения рентгеновских линий заметно уступает аппаратуре первого типа из-за более низкого разрешения детекторов и высокого фона тормозного спектра излучения трубок. Особенности возбуждения и уровень энергетического разрешения пропорциональных счетчиков ограничивает область применения РКС на сложных комплексных рудах и вольфрамовых рудах. Тем не менее важные преимущества такой аппаратуры заключаются в простоте эксплуатации, относительно низкой стоимости и радиационной безопасности установки в нерабочем состоянии. Аналогичное оборудование под таким же названием РКС-А выпускается московским ЗАО «Интегра».





**Рис. 2.10.** Схема рудоконтролирующей станции РКС-А (ООО «РАДОС») с модулем блока рентгеновского и реперного устройства (БР-РГУ).



**Рис. 2.11.** Геометрия измерения вагонеток большой емкости в движении («щелевая геометрия»).

- 1 – блок детектирования на основе пропорционального счетчика СРПО-309;
- 2 – рентгеновский излучатель ПРАМ с трубкой БС-6;
- 3 – изолинии относительной эффективности регистрации аналитической линии.

#### 2.4.4. Нейтронные методы

Нейтронные методы экспресс-анализа, основанные на селективной регистрации вторичных нейтронов или гамма-квантов различных энергий, отличаются большей глубиной и в некоторых случаях большей помехоустойчивостью, чем рентгенорадиометрический метод. Сложности технической реализации, особенно в направлении обеспечения радиационной безопасности, и, что не менее важно, сложившиеся предубеждения против нейтронной техники сдерживают развитие и использование большинства нейтронных методов в горнодобывающей отрасли. Оценка применимости нейтронных методов для сортировки руд на основе анализа ядерно-физических свойств элементов, минералов и руд, а также целого ряда экспериментальных работ содержится в работе [30], материалы которой используются ниже с небольшими сокращениями и дополнениями из работ других авторов.

**Нейтрон-нейтронный метод** сортировки основан на использовании эффекта аномального поглощения и рассеяния нейтронов ядрами элементов. К последним относятся В, Li, Cd, TR, Hg, Mn и др., а также Н. Основным параметром, связанным с концентрациями поглощающих элементов в рудах, является эффективное сечение поглощения тепловых нейтронов (табл. 2.7). Наиболее благоприятные объекты для применения - месторождения лития, бора и редких земель.

Для выделения потока нейтронов определенной энергии используется методика измерений с поглощающими фильтрами. При определении лития применяется методика "кадмиевого отношения". Измеряется плотность потока медленных нейтронов с экраном из кадмия  $N_{HT}$  и без него -  $N_{\Sigma}$ . Параметр

$$\eta = \frac{N_{HT}}{N_{\Sigma} - N_{HT}}$$

связан практически линейной зависимостью с содержанием лития.

Таблица 2.7.

**Массовые сечения некоторых элементов для тепловых нейтронов**

| Элемент              | Сечение рассеяния, $\sigma_s, \text{см}^2/\text{г}$ | Сечение поглощения, $\sigma_c, \text{см}^2/\text{г}$ | Элемент | Сечение рассеяния, $\sigma_s, \text{см}^2/\text{г}$ | Сечение поглощения, $\sigma_c, \text{см}^2/\text{г}$ |
|----------------------|---|--|---------|---|--|
| H (H <sub>2</sub> O) | 32,5  | 0,198  | Ag      | 0,034   | 0,346  |
| Li                   | 0,121   | 6,11   | Cd      | 0,038   | 17,72  |
| Be                   | 0,469   | 0,0007   | Gd      | -   | 149,76   |
| B                    | 0,223   | 42,0   | Di      | 0,37  | 4,07   |
| C                    | 0,24  | 0,00015  | Eu      | 0,032   | 17,3   |
| O                    | 0,158   | $7,6 \cdot 10^{-6}$                                  | Sm      | 0,02  | 33,0   |
| Si                   | 0,036   | 0,036  | Ir      | -   | 1,333  |
| Ca                   | 0,045   | 0,006  | Hg      | 0,058   | 1,04   |
| Fe                   | 0,119   | 0,027  | Pb      | 0,033   | 0,0005   |

Определения промышленных содержаний бора производятся по результатам измерений плотности потока надтепловых (надкадмиевых) нейтронов с борным экраном толщиной 0,5 см и без него при длине зонда 10-15 см. Аналитический параметр связан практически линейной зависимостью с содержанием бора. При использовании генератора нейтронов можно повысить чувствительность определения элементов с низкими сечениями поглощения тепловых нейтронов (железо, ртуть) за счет использования больших (порядка 1 мс) задержек между окончанием нейтронного импульса и моментом измерения. Глубинность нейтрон-нейтронного метода составляет от 20 до 80 см, поэтому лента транспортера и стальные стенки транспортных емкостей не влияют на результаты.

**Нейтронно-резонансный** метод сортировки основан на использовании эффекта резонансного поглощения нейтронов ядрами некоторых элементов, например Cd, Ag, Au, W, Ta и др. Зависимость сечения поглощения от энергии нейтронов для этих элементов имеет ярко выраженный резонансный характер. Сечение поглощения в максимуме может достигать 50–100 см<sup>2</sup>/г, а ширина резонанса на половине его высоты составляет доли эВ (табл.2.8). Это определяет высокую чувствительность и селективность нейтронно-резонансного метода сортировки.

Для реализации метода разработано несколько методик, из которых наиболее помехоустойчива методика измерения отношений потоков двух близких энергий (рис. 2.12). Она позволяет уменьшить влияние практически всех мешающих факторов и снизить пределы обнаружения. Перспективным является импульсный вариант нейтронно-резонансного метода, использующего связь времени замедления нейтронов с их энергией. С его помощью удастся в несколько раз улучшить соотношение потоков резонансных и нерезонансных нейтронов и таким образом снизить статистический предел обнаружения.

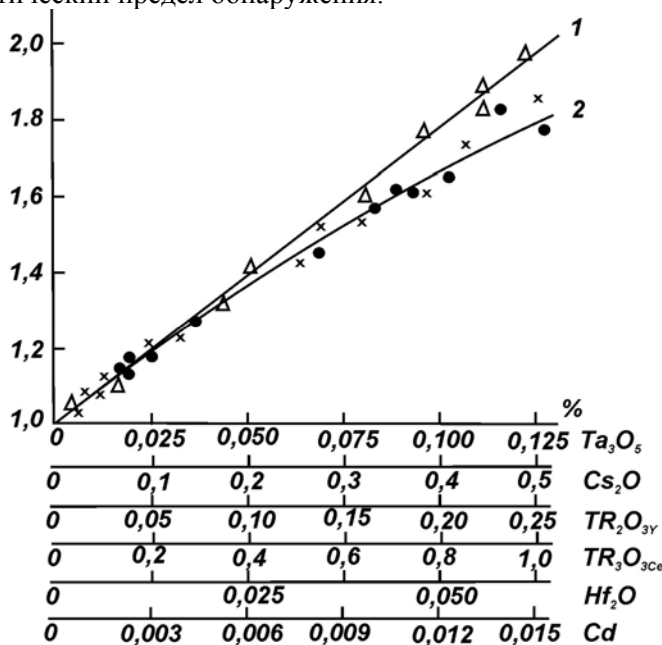


Рис. 2.12. Зависимость отношения потоков резонансных нейтронов двух близких энергий от концентрации резонансного поглотителя.

1 – кадмий; 2 – тантал, цезий, гафний, редкие земли.

## Основные нейтронные параметры резонансных поглотителей

| Элемент | Энергия резонанса, эВ | Сечение поглощения в резонансе, см <sup>2</sup> /г | Резонансный интеграл по поглощению, см <sup>2</sup> /г | Ширина резонанса, эВ |
|---------|-----------------------|--|--|----------------------|
| Li      | 255·10 <sup>3</sup>   | -  | 2,43   | 125·10 <sup>3</sup>  |
| B       | -                     | -  | 15,6   | -                    |
| Mn      | 337                   | 21,9   | 0,15   | -                    |
| Co      | 132                   | 71,4   | 0,51   | 0,67                 |
| As      | 47                    | 8,03   | 0,3  | 0,04                 |
| Br      | 35,8                  | 12,8   | 0,89   | 0,3                  |
| Sr      | 3,56                  | 0,48   | 0,07   | 0,2                  |
| Mo      | 45                    | 5,65   | 0,16   | 0,21                 |
| Ro      | 1,26                  | 28,3   | 3,36   | 0,15                 |
| Ag      | 5,2                   | 69,8   | 4,68   | 0,14                 |
| Cd      | 0,18                  | 41,8   | -  | 0,11                 |
| In      | 1,46                  | 142  | 18,9   | 0,07                 |
| Sb      | 6,24                  | 6,78   |  | 0,08                 |
|         | 15,5                  | 3,86   | 0,77   | 0,09                 |
|         | 21,6                  | 5,93   |  | 0,06                 |
| I       | 20,5                  | 1,66   |  |                      |
|         | 31,4                  | 8,3  |  |                      |
|         | 37,8                  | 9,49   | 0,87   | -                    |
|         | 56,3                  | 3,8  |  |                      |
| Cs      | 5,9                   | 11,8   | 2,28   | 0,11                 |
| Sm      | 0,1                   | 60,0   | 7,17   | 0,06                 |
|         | 8,02                  | 122,1  |  | 0,13                 |
| Gd      | 2,01                  | 1,15   |  | 0,11                 |
|         | 2,57                  | 4,98   |  | 0,11                 |
|         | 2,82                  | 1,03   | 0,26   | 0,1                  |
|         | 6,49                  | 1,91   |  | 1,11                 |
| Ho      | 3,92                  | 18,2   | 3,14   |                      |
|         | 12,8                  | 9,12   |  |                      |
| Hf      | 1,09                  | 16,86  |  | 0,07                 |
|         | 2,38                  | 20,23  | 9,44   | 0,06                 |
|         | 7,8                   | 33,73  |  | 0,06                 |
| Ta      | 4,28                  | 41,5   | 3,96   | 0,06                 |
|         | 10,34                 | 9,96   |  | 0,6                  |
| W       | 18,8                  | 40,93  |  | 0,04                 |
|         | 21,2                  | 9,82   |  | 0,06                 |
|         | 27,8                  | 3,27   | 0,95   | 0,08                 |
|         | 46,2                  | 4,91   |  | 0,11                 |
| Au      | 4,91                  | 93,51  | 4,72   | 0,12                 |
| Hg      | 33,5                  | 3  | 0,22   | 0,29                 |
| U       | 6,8                   | 10,12  |  | 0,02                 |
|         | 21                    | 5,56   | 0,72   | 0,02                 |
|         | 36,8                  | 7,59   |  | 0,03                 |

**Нейтронный гамма-метод (нейтронно-радиационный метод)** основан на регистрации гамма-излучения радиационного захвата нейтронов, возникающего при облучении руды импульсным или стабильным потоком нейтронов. Закономерности распределения поля захватного гамма-излучения обусловлены процессами переноса как нейтронов (замедление-термализация-диффузия), так и гамма-квантов. Аппаратурный спектр регистрируемого гамма-излучения имеет сложную форму (рис. 2.13), определяемую наличием непрерывного комптоновского рассеяния гамма-квантов в веществе детектора, триады гамма-линий, связанной с вылетом аннигиляционных квантов энергией 511 кэВ из детектора, а также фонового гамма-излучения источника нейтронов. Поэтому идентификация элементов по гамма-излучению радиационного захвата медленных нейтронов, как правило, возможна лишь по линии с энергией более 3 мэВ.

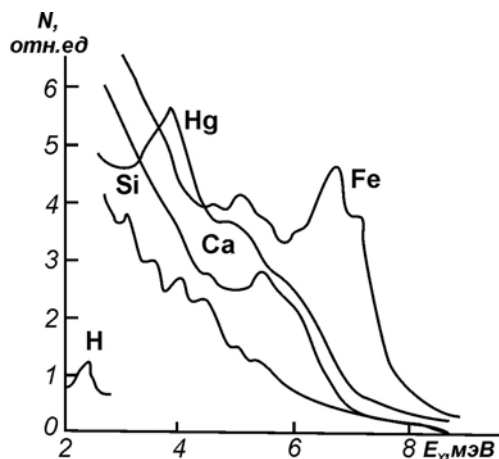


Рис. 2.13. Спектры гамма-излучения радиационного захвата нейтронов для железной руды, кварцевого песка, известняка, воды, ртути.

В табл. 2.9 приведены значения энергий наиболее интенсивных линий гамма-излучения радиационного захвата нейтронов и произведения  $\Gamma\Sigma$  числа квантов определенной энергии (на 100 поглощенных нейтронов) на макроскопическое эффективное сечение поглощения тепловых нейтронов. Из данных табл. 2.9 следует, что при использовании сцинтилляционного спектрометра гамма-излучения с разрешением около 10% для энергий 3-10 мэВ по интенсивности гамма-линий можно сортировать лишь руды простого состава, например железа или хрома.

При сортировке комплексных руд цветных металлов может использоваться спектрометрический вариант метода, позволяющий идентифицировать определяемый элемент и оценить его содержание. Большой помехоустойчивостью обладает способ относительных измерений с выделением интенсивности излучения определяемого элемента на фоне помех. Основными факторами, снижающими точность экспресс-анализа по эффекту радиационного захвата нейтронов, являются: низкая статистическая точность измерений, гамма-излучение радиационного захвата мешающих элементов, изменения плотности и влажности руды, изменения  $Z_{эфф}$  и геометрических условий измерения. Для уменьшения влияния первых двух факторов используют ППД большого объема (до 300 см<sup>3</sup>) и вводятся поправки за взаимное влияние элементов. Изменение плотности горной породы на 1 г/см<sup>3</sup> приводит к изменению интенсивности на 10-20%.

## Гамма-излучение радиационного захвата медленных нейтронов ядрами элементов

| Элемент | Энергия гамма<br>–квантов,<br>мэВ | $\Sigma$ ,<br>квант·см <sup>2</sup> /г | Элемент | Энергия гамма<br>–квантов,<br>мэВ | $\Sigma$ ,<br>квант·см <sup>2</sup> /г |
|---------|-----------------------------------|--|---------|-----------------------------------|--|
| Si      | 8,641                             | 0,0184                                 | Fe      | 9,298                             | 0,1091                                 |
|         | 7,800                             | 0,027                                  |         | 7,647                             | 0,6266                                 |
|         | 5,2                               | 0,4085                                 |         | 7,632                             | 0,7652                                 |
|         | 4,87                              | 0,0795                                 | Co      | 7,491                             | 1,1327                                 |
|         | 4,43                              | 0,0304                                 |         | 7,214                             | 1,7714                                 |
|         | 6,38                              | 0,0433                                 |         | 7,056                             | 0,6386                                 |
|         | 4,934                             | 0,2422                                 |         | 6,985                             | 1,0966                                 |
|         | 3,539                             | 0,2729                                 |         | 6,877                             | 3,0185                                 |
|         | 2,093                             | 0,0922                                 |         | 6,706                             | 2,8016                                 |
|         |                                   | 6,486                                  |         | 2,4462                            |  |
|         |                                   | 5,976                                  |         | 2,5184                            |  |
| P       | 7,421                             | 0,0216                                 | Ni      | 8,999                             | 1,928                                  |
|         | 6,785                             | 0,0528                                 |         | 8,533                             | 0,9038                                 |
|         | 4,671                             | 0,0562                                 |         | 8,121                             | 0,1627                                 |
|         | 3,9                               | 0,065                                  |         | 7,819                             | 0,4218                                 |
| H       | 2,24                              | 19,9                                   |         | 7,536                             | 0,2290                                 |
| B       | 0,478                             | 196,5                                  |         | 6,837                             | 0,5603                                 |
| Al      | 7,724                             | 0,1054                                 |         |                                   |  |
| Ca      | 6,42                              | 0,1814                                 |         |                                   |  |
|         | 4,419                             | 0,0699                                 |         |                                   |  |
| Ti      | 6,76                              | 4,1392                                 | Cu      | 7,915                             | 1,0363                                 |
|         | 6,418                             | 2,7956                                 |         | 7,637                             | 0,5284                                 |
| Cr      | 9,72                              | 0,3525                                 |         | 7,306                             | 0,2717                                 |
|         | 8,884                             | 0,8676                                 |         | 6,988                             | 0,1091                                 |
|         | 8,512                             | 0,1976                                 |         | 6,678                             | 0,1428                                 |
|         | 8,484                             | 0,1458                                 |         |                                   |  |
|         | 7,939                             | 0,4097                                 | Zn      | 7,863                             | 0,1187                                 |
|         | 7,366                             | 0,2416                                 | Cd      | 5,824                             | 45,1875                                |
|         | 7,11                              | 0,1394                                 | Gd      | 6,75                              | 197,62                                 |
|         | 6,646                             | 0,1898                                 | Hg      | 6,458                             | 6,6878                                 |
| Mn      | 7,271                             | 0,4489                                 |         | 5,458                             | 17,352                                 |
|         | 7,244                             | 1,7593                                 |         | 5,658                             | 7,4108                                 |
|         | 7,16                              | 0,8857                                 |         | 5,388                             | 4,5609                                 |
|         | 7,058                             | 1,6569                                 |         | 5,05                              | 5,5768                                 |
|         | 6,929                             | 0,3748                                 |         | 4,842                             | 5,8563                                 |
|         |                                   |  | 4,74    | 7,5915                            |  |
|         |                                   | 4,776                                  | 3,4403  |                                   |  |

Изменение влажности на 5% при использовании инверсионных зондов и относительной методике измерений слабо сказывается на интенсивности гамма-излучения. Увеличение  $Z_{эфф}$  руды на единицу приводит к изменению интенсивности на 10%. Для исключения влияния плотности горнорудной массы нейтронно-радиационный метод совмещают с гамма-гамма плотностным методом измерения. На комбинате "Печенганикель" такая комбинация методов обеспечила экспресс-анализ и сортировку медно-никелевых руд с пределом обнаружения 0,1%Ni [37]. Представляет интерес совместное использование нейтронного гамма- и нейтронно-нейтронного методов, поскольку с увеличением содержания полезного компонента в руде интенсивность гамма-излучения радиационного захвата нейтронов возрастает, а плотность потока тепловых нейтронов падает. Отношение этих двух величин более контрастно и в ряде случаев более помехоустойчиво.

**Нейтронно-активационный метод** сортировки основан на облучении руды источником нейтронов и измерении интенсивности гамма- или бета-излучения образующихся радиоактивных изотопов (табл. 2.10). Специфика сортировки накладывает ряд ограничений на используемые изотопы. Возможно использование изотопов с периодом полураспада менее 10 мин. и преимущественно гамма-излучателей.

Таблица 2.10.

Активационные параметры

| Исходный изотоп   | Распространенность, % | Тип реакции | Порог реакции | Сечение активации для природной смеси, $\times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{г}$ | Образующийся изотоп | Период полураспада, сек | Энергия (мэВ) и выход (%) излучения |                     |
|-------------------|-----------------------|-------------|---------------|---|---------------------|-------------------------|-------------------------------------|---------------------|
|                   |                       |             |               |   |                     |                         | $\beta$                             | $\gamma$            |
| L <sup>7</sup>    | 93                    | n, $\gamma$ | T             | 3,2   | Li <sup>8</sup>     | 0,87                    | 13,0 (100)                          | -                   |
| Be <sup>9</sup>   | 100                   | n, $\alpha$ | 0,67          | 6,7   | He <sup>6</sup>     | 0,85                    | 3,5(100)                            | -                   |
| B <sup>11</sup>   | 80                    | n, $\alpha$ | 7,23          | 1,5   | Li <sup>8</sup>     | 0,87                    | 13,0(100)                           | -                   |
| C <sup>12</sup>   | 99                    | n,p         | 12,6          | 0,9   | B <sup>12</sup>     | 0,02                    | 13,4 (97)                           | 4,43(100)           |
| F <sup>19</sup>   | 100                   | n, $\alpha$ | 1,56          | 6,3   | N <sup>16</sup>     | 7,35                    | 10,33 (24)                          | 7,11 (5,0)          |
|                   |                       |             |               |   |                     |                         | 4,27 (5,5)                          | 6,14 (68,8)         |
|                   |                       |             |               |   |                     |                         | 3,28 (21)                           | 2,75 (0,8)          |
| Na <sup>23</sup>  | 100                   | n, $\gamma$ | T             | 10,5  | Na <sup>24m</sup>   | 0,82                    | 6,0(100)                            | 0,473(100)          |
| Pb <sup>206</sup> | 25                    | n,2n        | 8,03          | 0,8   | Pb <sup>205</sup>   | 0,005                   | -                                   | 0,989 (91)          |
|                   |                       |             |               |   |                     |                         |                                     | 0,703 (9)           |
|                   |                       |             |               |   |                     |                         |                                     | 0,284 (9)           |
|                   |                       |             |               |   |                     |                         |                                     | 0,026(100)          |
| Pb <sup>208</sup> | 52                    | n,2n        | 7,37          | 2,3   | Pb <sup>207m</sup>  | 0,8                     | -                                   | 1,06 (86,2)         |
|                   |                       |             |               |   |                     |                         |                                     | 0,57 (97,2)         |
| Bi <sup>209</sup> | 100                   | n,2n        | 7,38          | 1,7   | Bi <sup>208m</sup>  | 0,003                   | -                                   | 0,92 (0,51)         |
| O <sup>16</sup>   | 100                   | n,p         | 10,2          | 1,9   | N <sup>16</sup>     | 7,35                    | -                                   | см. N <sup>16</sup> |
| Si <sup>28</sup>  | 92                    | n,p         | 3,9           | 4,9   | Al <sup>28</sup>    | 2,31                    | -                                   | 2,878               |
|                   |                       |             |               |   |                     |                         |                                     | 1,78                |
| Al <sup>27</sup>  | 100                   | n, $\gamma$ | T             | 4,7   | Al <sup>28</sup>    | 2,31                    | -                                   | 2,878               |
|                   |                       |             |               |   |                     |                         |                                     | 1,78                |

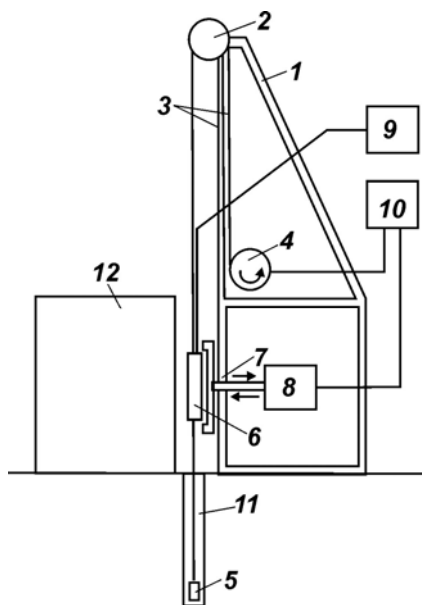
Характерная особенность нейтронно-активационного метода - низкая селективность, обусловленная образованием целого ряда изотопов с различными периодами полураспада. Поэтому при анализе возможностей его использования для сортировки приходится учитывать влияние изотопов с периодом полураспада до нескольких часов.

При нейтронно-активационном анализе для идентификации изотопов используются временная (по различию периодов полураспада) и энергетическая при спектрометрических измерениях селекция. Содержание компонента определяется измерением как абсолютных, так и относительных величин аналитического параметра.

Общая схема активационного экспресс-анализа состоит из следующих этапов: активации, остывания (паузы), измерения наведенной активности. Время активации выбирается с учетом оптимального соотношения между наведенной активностью определяемого изотопа и уровнем помех, время остывания – с учетом оптимального уменьшения наведенной активности короткоживущих изотопов, мешающих проведению анализа. При экспресс-анализе руды в движущихся транспортных емкостях и на ленте транспортера длительность перечисленных операций зависит от скорости перемещения и расстояния между точками, в которых выполняются отдельные операции. Анализ физических параметров показывает, что с применением этого метода имеется возможность проводить сортировку руд фтора, натрия, ванадия, алюминия, магния.

Уникальными ядерно-физическими свойствами обладает фтор. В результате облучения быстрыми нейтронами по реакции  $^{19}\text{F}(n,\alpha)^{16}\text{N}$  образуется радиоактивный изотоп  $^{16}\text{N}$  с периодом полураспада 7,35 сек., испускающий жесткое бета- и гамма-излучение 6,14 и 7,11 мэВ. Конкурирующая реакция на кислороде с образованием того же изотопа  $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$  имеет высокий энергетический порог (10,2 мэВ). Доля нейтронов с такой энергией в применяемых источниках пренебрежимо мала. Реакция  $^{15}\text{N}(n,\gamma)^{16}\text{N}$  обладает малым сечением ( $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$ ) и связана с редким изотопом  $^{15}\text{N}$ , распространенность которого в природном азоте 0,36%. Другие изотопы, образующиеся в результате воздействия нейтронов, испускают кванты с меньшей энергией, что обеспечивает высокую селективность указанного метода определения фтора. При сортировке фторсодержащих руд в транспортных емкостях производится измерение жесткого гамма-излучения через борта с прижимом, устраняющим влияние воздушного зазора. Опытная установка экспресс-анализа и сортировки флюоритовых руд эксплуатировалась на руднике Нугарзан [28]. Схема установки показана на рис. 2.14. Использовался PoBe источник нейтронов активностью  $2 \cdot 10^7$  нейтр/сек. Наведенная активность регистрировалась касетой из 17 счетчиков СИ-22 Г размером 30x19x5 см. Источник и детектор укреплялись на общем тресе, перемещаемом электродвигателем с помощью барабана. Источник хранился в трубе, заполненной водой. При подходе вагонетки источник поднимался до середины вагонетки и прижимался к стенке толкателем. Активация продолжалась 60 сек., затем источник опускался в хранилище, а его место занимал детектор, который на время измерения (60 сек.) так же прижимался толкателем к стенке вагонетки. Относительная среднеквадратическая погрешность единичного экспресс-анализа составляла 15%.





**Рис. 2.14.** Схема установки для экспресс-анализа флюоритовых руд.

1 – металлическая стойка; 2 – блок; 3 – трос;  
4 – барабан; 5 – источник нейтронов; 6 – детектор;  
7 – толкатель; 8 – электромагнит; 9 – регистратор;  
10 – блок автоматики; 11 – хранилище; 12 – вагонетка.

Активационный метод определения фтора может быть использован на фосфоросодержащих рудах. Основные минералы фосфора - апатит и фосфорит - содержат в своем составе фтор, коррелирующий по содержанию с фосфором.

**Гамма-нейтронный (фотонейтронный) метод** экспресс-анализа и сортировки бериллиевых руд применялся в промышленном масштабе на Малышевском месторождении [16] с использованием установок РКС-2Б и РКСБ-2 (табл. 2.5). Для возбуждения фотонейтронной реакции на ядрах бериллия применялись источники жесткого (1,7 мэВ) гамма-излучения  $^{124}\text{Sb}$  с максимальной активностью до 2 Ки. Детекторы нейтронов - кассеты со счетчиками СНМ-11 или СНМ-18 - размещались вдоль бортов вагонетки. При измерении в покое с каждой стороны вагонетки располагали по три источника и четыре кассеты. При измерении в движении два источника и три кассеты располагались по одной линии. На результаты измерений могут влиять повышенные концентрации U и Th, излучение которых способно вызывать на ядрах  $^9\text{Be}$  по реакции  $(\alpha, n)$ , и элементы интенсивно поглощающие нейтроны (В, Cd, TR). Относительная среднеквадратическая погрешность экспресс-анализа руд разного типа составляет 20-30%. Например, из руды, содержащей 0,087% BeO, выделяется 48% отвальной массы с содержанием 0,024% BeO.

#### 2.4.5. Гама - активационный метод

Интересен опыт применения гамма-активационного метода с использованием ускорителей электронов для крупнопорционной сортировки руд золота в автосамосвалах на карьере месторождения Мурунтау [12]. Гамма-активационный метод определения золота основан на возбуждении метастабильных состояний нуклидов Au по реакции  $^{197}\text{Au}(\gamma, \gamma')^{197\text{m}}\text{Au}$ . Сечение реакции при возбуждении тормозным излучением линейного ускорителя электронов ЛУЭВ-8А с граничной энергией 8 мэВ составляет несколько мБарн. Период полураспада изомера 7,4 сек. Испускаются гамма-кванты с энергией 279 кэВ. При указанном уровне тормозного излучения возбуждается небольшое число элементов. Отмечено мешающее влия-

ние гамма-излучения осколков фотоделения U. Измерения можно вести сцинтилляционным детектором с пределом обнаружения 0,5 г/т.

На РКС с поверхности самосвала производился отбор пяти проб, которые объединялись в одну. За время транспортировки руды в автосамосвале на фабрику или до склада проба измельчалась до –15 мм и выкладывалась на ленту транспортера слоем шириной 300 и высотой 80 мм. Транспортер направлял пробу под пучок тормозного излучения ускорителя со скоростью ленты 5 см/сек. После активации производилось измерение тремя сцинтилляционными детекторами NaJ(Tl) Ø100x100 мм. Граничное содержание при сортировке составляло 1,5 г/т. Относительная погрешность определения содержания золота 26-35%. Средний выход обогащенного продукта около 22%.

### **2.5. Экспресс-анализ и порционная сортировка на ленте транспортера**

Экспресс-анализ руд транспортерными РКС с использованием "щелевой геометрии" может применяться для контроля качества на конвейерах горнопроходческих комбайнов и транспортерах, используемых на площадках рудоподготовки. Равномерная раскладка руды на ленту транспортера, особенно после крупного или среднего дробления, обеспечивает наиболее благоприятные условия для измерения. Достаточно просто достигается постоянство геометрических условий измерения. Расстояние от датчика до рудного потока зависит от крупности кусков и может быть уменьшено до 20 см. Равномерная скорость перемещения при небольшой толщине слоя с контролем загрузки транспортерными весами обеспечивает высокую представительность экспресс-анализа по большим порциям. Транспортерные РКС дают достоверную информацию о качестве и количестве руды и способны управлять исполнительными механизмами для сортировки по порциям. На первый взгляд очевидная возможность сортировки в подавляющем большинстве случаев из-за отсутствия порционной контрастности вследствие перемешивания невозможна. Перемешивание происходит на стадиях отбойки, погрузки, а также во время перебункеровки, в процессах крупного и среднего дробления. Для исследования этого эффекта были проведены опытные работы на вольфрам-оловянных рудах [36], которые показали, что после взрыва и погрузки в вагонетки порционная контрастность (для сравнения приведена покусковая контрастность) сохраняется только на высококонтрастных скарных вольфрамовых рудах, да и то в малых порциях по 12 кг (табл. 2.11).

Таблица 2.11

#### **Результаты разделения кусков и порций руды по данным химического анализа с выделением отвального продукта $\gamma$ % и оценкой показателя контрастности М**

| Типы руд                     | Куски |              | Порции |              |       |              |       |              |
|------------------------------|-------|--------------|--------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|
|                              |       |              | 12 кг  |              | 24 кг |              | 48 кг |              |
|                              | М     | $\gamma$ , % | М      | $\gamma$ , % | М     | $\gamma$ , % | М     | $\gamma$ , % |
| Оловянные:<br>скарновые      | 1,22  | 87           | 0,21   | 4            | -     | -            | -     | -            |
| Вольфрамовые:<br>в грейзенах | 0,93  | 77           | 0,30   | 4            | -     | 0,0          | -     | 0,0          |
| в скарнах                    | 1,54  | 90           | 0,70   | 52           | 0,59  | 28           | 0,48  | 5            |

Реализация порционной сортировки горнорудной массы целесообразна на конвейере горнопроходческого комбайна, поскольку в этом случае контрастность близка к контрастности на забое. Имеет смысл рассматривать вариант, когда руда из транспортной емкости, в частности автосамосвала, выкладывается на ленту транспортера через бункер небольшого сечения, не перемешиваясь с другими порциями руды. При этом на ленте транспортера сохраняется порционная контрастность руды и, следовательно, возможна сортировка по таким порциям. Представительность экспресс-анализа увеличивается в случае организации раздельного крупного и среднего дробления материала порций. Возможность мелкопорционной сортировки руды в поточном режиме на сепарационных комплексах и вопросы экспресс-анализа для оценки качества руд и продуктов их переработки будут рассмотрены ниже.

В конце главы следует подчеркнуть следующие положения:

1. Крупнопорционная сортировка на базе ядерно-физических методов оценки качества руд - завершающий процесс технологической цепочки горнодобычных работ, в результате которого выделяются отвальный продукт и кондиционная руда, исходная для последующего обогащения.

2. Эффективность крупнопорционной сортировки зависит от сохранения порционной контрастности на всех стадиях процесса добычи.

3. Результаты экспресс-анализа должны использоваться для обратного воздействия на технологические процессы добычи с целью сохранения качества руды, ее контрастности для обеспечения оптимальных показателей дальнейших процессов обогащения.

### **Глава 3. Механическое обогащение руд в покусковом режиме с использованием ядерно-физических методов контроля качества**

#### **3.1. Задачи и технология покускового обогащения руды**

Товарная руда и промпродукт горнодобывающего предприятия могут существенно изменить свое качество в результате отделения кусков породы и некондиционной руды в процессе покусковой сортировки по данным измерения ядерно-физическим методом содержания полезного компонента или какого-либо параметра, связанного с содержанием. Процесс по аналогии с процессами физического разделения (магнитными, электрическими и др.) называется радиометрической сепарацией и осуществляется на сепарационных комплексах или радиометрических обогатительных фабриках (РОФ). Поступающая на обогащение руда является исходной для обогатительного передела. Начиная с этого момента, подводится баланс по руде, контролируются извлечение и потери металла при обогащении. Покусковая сепарация решает следующие задачи: предварительного обогащения до качества, требуемого технологией глубокого обогащения (обогащение измельченной руды гравитационными, электромагнитными и флотационными методами), в ряде случаев - получения готового кускового концентрата, отвечающего требованиям металлургии, например, по хромовой и марганцевой кусковой шихте для доменного или сталелитейного процессов, кускового микроклина для керамического производства или выделения из концентратов драгоценных камней, отделения вредных примесей, мешающих последующим технологическим процессам обогащения и металлургии.

Радиометрические обогатительные фабрики и установки могут функционировать в составе горнодобывающих предприятий (ГДП) в качестве выходного участка, формирующего товарную руду для перерабатывающего предприятия (фабри-

ки или завода). Примером служит схема (см. рис. 2.4), где сепарации подвергалась рядовая, так называемая фабричная руда, являющаяся промпродуктом крупнопорционной сортировки. На выходе сепарации концентрат вместе с отсевом грохочения и кеком обесшламливания вод подшихтовывался богатой рудой до получения товарной руды заданного качества. В составе же обогатительной фабрики РОФ и сепарационные комплексы могут решать все три указанные выше задачи как совместно, так и по отдельности.

В основу процесса покусковой сепарации положено определение содержания полезного компонента в куске или параметров, связанных с ним, которые используются как признаки разделения. Для этого с успехом применяются ядерно-физические методы экспресс-анализа кусков в свободном падении или на ленте транспортера. Время измерения (*экспозиции*) составляет  $0,0n - 0,n$  сек. В результате сравнения признака разделения с заданным порогом сепарации вырабатывается сигнал на исполнительный механизм (пнеumo- или водяной клапан, электромеханический шибер и т.п.), производящий механическое разделение потока кусков на продукты сепарации.

Необходимыми предпосылками для покусковой сепарации служат наличие покусковой контрастности руды и благоприятный гранулометрический состав отбитой руды. Контрастность зависит от концентрации и характера распределения минералов, содержащих полезный компонент в массе рудного тела, а также от текстурных особенностей и морфологии рудных тел. Во время ведения оценочных и разведочных работ контрастность руд с достаточной достоверностью может быть установлена по результатам измерений ядерно-физическими методами 5-10-сантиметровых интервалов при профилировании и каротаже в естественном залегании. Данные измерений, переведенные в значения содержания полезного компонента, дают возможность не только оценивать контрастность руды, но и рассчитать прогнозные предельные технологические показатели сепарации. Методика расчета рассматривается ниже (см. раздел исследования проб руды на обогатимость). При оценке технологических показателей необходимо заранее учитывать место и задачи радиометрического обогащения. Если в горной технологии предусматривается селективная отбойка и крупнопорционная сортировка, на сепарацию направляется только часть руды, например промпродукт. В этом случае для прогнозов следует использовать усеченные с двух сторон выборки, не содержащие отвальной породы и богатой руды, которые отделяются при крупнопорционной сортировке.

Покусковую контрастность принято характеризовать показателем  $M$  - величиной относительного средневзвешенного отклонения содержания полезного компонента в кусках от среднего по выборке [22]. Показатель  $M$  может принимать значения от 0 до 2 с разбивкой по градациям контрастности: низкая -  $<0,7$ , средняя -  $0,7 - 1,1$ , высокая -  $1,1 - 1,3$ ; и особо контрастная -  $>1,3$ . Считается, что чем выше контрастность, тем эффективнее обогащается руда. Однако указанная оценка отвечает процессам предобогащения радиоактивных руд, руд цветных и редких металлов, для которых характерно логнормальное или нормальное распределения по содержаниям. Для руд черных металлов и неметаллических полезных ископаемых с обратным логнормальным и другими левасимметричными законами распределениями показатель  $M$  не способен характеризовать эффективность выделения концентратов разного сорта, поскольку преимущественно от выхода безрудных кусков. Так, например, в изученной пробе карбонатных марганцевых руд (Усинское м-ние) сепарацией успешно решается задача получения концентратов с 35 и 38% Mn, в то время как выделение менее 10% хвостового

продукта с содержанием 5% Mn не представляет особого интереса. Проба характеризуется показателем контрастности  $M = 0,12$ . Аналогично ведет себя применяемый в урановой промышленности показатель  $P_{\max} = 1,02$  [29], учитывающий экономические показатели добычи и переработки и также не позволяющий относить данную руду к разряду обогатимых. Представляет некоторый интерес прогнозная оценка контрастности таких руд с использованием показателя  $M$  для безрудной фракции, распределение которой оказывается близким к логнормальному [9].

С экономических позиций для большинства руд выход сепарируемого материала (кусков так называемых машинных классов) должен составлять не менее 60% от исходной руды. Гранулометрический состав определяется способом отбойки руды. При открытом способе добычи в карьерах взрывная отбойка уступов дает крупноглыбовый материал, который затем должен подвергаться крупному дроблению. Гранулометрический состав после дробления зависит от крепости руды. Типовые характеристики крупности кусков отбитой руды и продуктов крупного дробления в щековой дробилке показаны на рис. 3.1 [38]. При подземной добыче кусковатость определяется паспортом буровзрывных работ и крепостью руды. Усредненные характеристики отбитой массы по жильным месторождениям показывают, что гранулометрический состав близок по распределению крупности к продукту – 150 мм щековой дробилки.

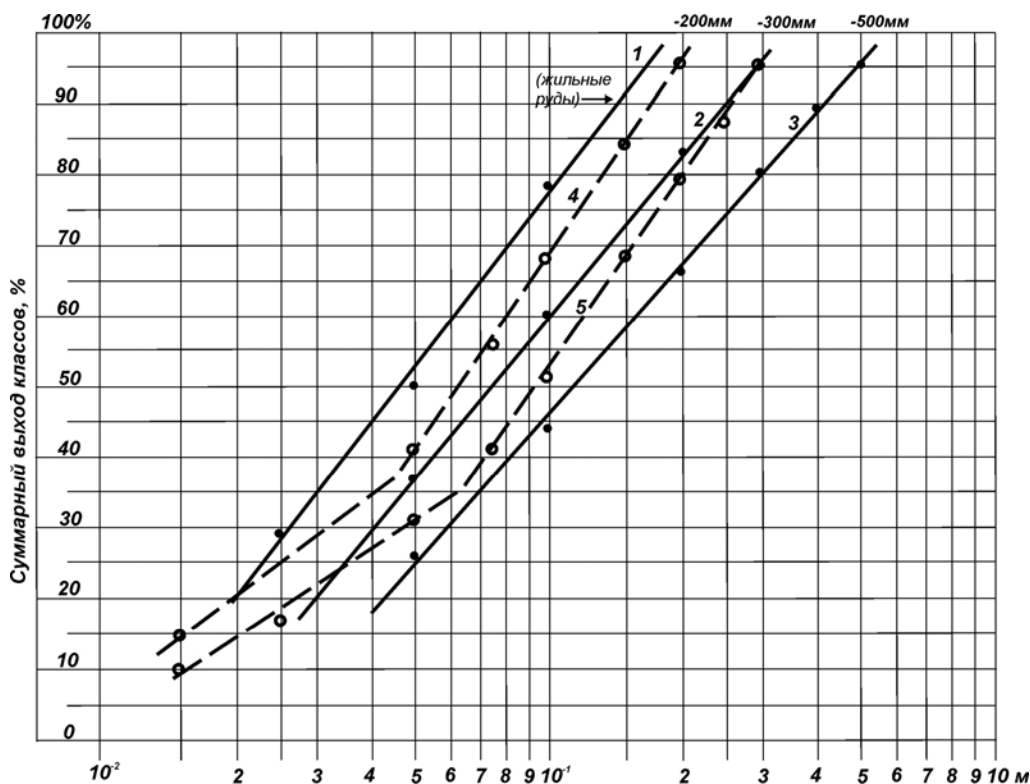


Рис. 3.1. Усредненные характеристики крупности взорванной горной массы (1-3); усредненные характеристики крупности разгрузки дробилок крупного дробления (4-5).

На современных сепараторах перерабатываются куски крупностью от 300 до 2 мм (-300 +2 мм), причем куски -20+2мм из-за низкой производительности сепарируются только при доводке концентратов драгоценных камней. В процессе гро-

хочения большинства руд выделяется несепарируемый материал, так называемый отсев, крупностью -20мм. Как правило, высокая хрупкость рудных минералов приводит к различной степени обогащения мелкого класса. Во избежание потерь отсев обычно присоединяется к концентрату, снижая его качество. По экономическим соображениям доля отсева не должна превышать 30-40% общей массы руды.

### 3.2. Изучение технологических проб

При наличии указанных предпосылок и благоприятных прогнозных показателей по данным опробования в естественном залегании дальнейшее изучение радиометрической обогатимости с выбором методов сепарации и разработкой технологических схем производится на пробах руды. Лабораторные испытания ведутся на пробах массой до 200 кг, укрупненнолабораторные - до 1-5 т и полупромышленные - на пробах до 200 т и более.

Обязательным требованием, предъявляемым к отбору проб [23], является обеспечение представительности изучаемому технологическому типу руды. Проба должна отбираться в пределах предполагаемого технологического контура отработки с учетом внеконтурного и внутриконтурного разубоживания. Если планируется применение крупнопорционной сортировки, при отборе пробы следует учесть, что забалансовая руда и порода уйдут в отвал. Соответственно проба как выборка получается усеченной. Условиям представительности отвечают статистически не значимые различия между параметрами распределения содержаний по данным опробования рудных тел конкретного типа и отобранной пробы (генеральной совокупности и выборки с использованием известных критериев статистики). Допустимые отклонения по главным параметрам не должны превышать 10-20%. Другое обязательное требование - соответствие гранулометрического состава отобранной пробы таковому при отработке месторождения. Это значит, что применяемый способ отбойки должен соответствовать производственному, а паспорт буровзрывных работ быть типовым.

Материал пробы подвергают грохочению с выделением фракций по крупности или, как принято называть в обогащении, классов крупности: -200+150, -150+100, -100+75, -75+50, -50+30, -30+20 мм и отсев -20 мм. В зависимости от контрастности руды и вскрываемости рудного минерала количество классов может быть сокращено. При необходимости используют предварительную промывку для отделения глинистой фракции. Каждый класс крупности изучается самостоятельно.

От класса отбирают случайную выборку 100 кусков (200 для высококонтрастных руд). Куски моют и маркируют (нумеруют). На них производят все виды измерений с использованием специально модифицированной для изучения признака разделения ядерно-физической аппаратуры, а также определяют вес, плотность и магнитную восприимчивость куска. Измерения ведутся в статическом режиме по одной или двум сторонам куска. Аппаратура должна соответствовать сепаратору по геометрии измерения, разрешающей способности детектора, чувствительности и фону в камере. Главным отличием измерений в статике и динамике является время измерения ( $t_{cm}$ ,  $t_d$ ) и соответствующая ему относительная статистическая погрешность ( $\delta_{cm}$ ,  $\delta_d$ ). Переход от одного временного режима к другому для относительной погрешности измерения выражается, следуя статистике Пуассона, соотношением:

$$\delta_d = \delta_{ст} \sqrt{\frac{t_{ст}}{t_d}}$$

Статистическая погрешность в целом ряде случаев оказывает существенное влияние на эффективность сепарации.

Каждый из измеренных кусков измельчается до аналитической крупности и анализируется на основные, попутные и вредные компоненты. Куски по результатам анализа на основной компонент (при изучении контрастности) или по значениям признака разделения (при изучении обогатимости) группируют во фракции содержаний по всей выборке. Для каждой фракции с учетом веса кусков рассчитывается относительная величина выхода по массе от выборки, количество и относительное извлечение металла, среднее содержание. Затем, суммируя выходы и извлечения с подсчетом средних содержаний, нарастающим итогом получают значения технологических показателей хвостового продукта (относительный выход по массе в %; среднее содержание компонента в %; относительное извлечение компонента в %), а также соответствующие им показатели для концентрата. Таблицы характеризуют изменения фракционного состава пробы и интегральные распределения выхода кусков и компонента по содержаниям, задаваемым верхним пределом фракции, который соответствует будущей границе сепарации. По данным таблиц могут быть построены как кривые интегральных распределений  $\gamma$  и  $\epsilon$  в вероятностном масштабе (см. предыдущую главу), так и употребляемые в обогащении кривые контрастности и обогатимости (рис. 3.2): зависимость выхода хвостов  $\gamma_{XB}$  от изменения границы сепарации  $\lambda$ , зависимость содержания компонента в хвостах  $\theta$  от  $\gamma_{XB}$  и зависимость содержания компонента в концентрате  $\beta$  от выхода концентрата  $\gamma_K$ . С графиков при их компоновке, как это представлено на рис. 3.2, удобно снимать значения ожидаемых технологических показателей для заданной границы сепарации  $\lambda_r$ .

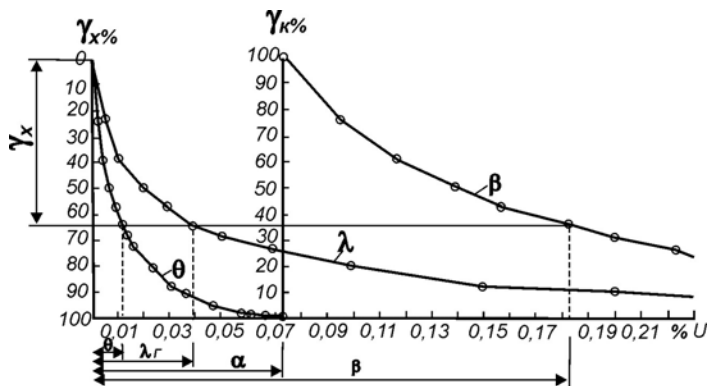


Рис. 3.2. Кривые контрастности (обогатимости) руды.

Кривая  $\lambda$  - интегральное распределение выхода хвостового продукта ( $\gamma_x$ ) при переменном граничном содержании  $\lambda_r$ , кривая  $\beta$  - зависимость содержания в концентрате от выхода концентрата ( $\gamma_k$ ), кривая  $\theta$  - зависимость содержания в хвостовом продукте от выхода хвостового продукта,  $\alpha$  - среднее содержание в руде.

Когда группировка во фракции производится по данным анализов на основной компонент, получают таблицы и кривые *контрастности* с предельными технологическими показателями, характеризующими руду и ее свойства. При этом для границы разделения, равной среднему содержанию  $\lambda=\alpha$ , может быть рассчитан показатель контрастности  $M$ :

$$M = 2\gamma_K \left( \frac{\beta}{\alpha} - 1 \right),$$

отвечающий в этом случае предельным возможностям обогащения методом сепарации [22]. Затем рассчитываются таблицы распределения попутных или вредных компонентов согласно разделению на фракции по основному компоненту.

В случае группировки кусков во фракции по значениям признака разделения с учетом содержания в них компонента аналогичным образом рассчитываются таблицы и строятся кривые *обогащаемости* по признаку разделения с технологическими показателями, характеризующими не только руду, но и метод разделения. При условии  $\lambda = \alpha$  рассчитывают показатель  $\Pi$  признака разделения по формуле такого же вида, что и показатель  $M$ . Его величина вследствие влияния целого ряда погрешностей и искажающих факторов не может достигать значения  $M$ . Соответственно отношение  $\Pi/M$  характеризует эффективность признака разделения (как было выше отмечено только для решения задач предварительного обогащения руды) и позволяет сравнивать между собой методы сепарации, выбирая наиболее эффективный. По таблицам (кривым интегральных распределений или кривым обогащаемости) устанавливают предварительные значения границ сепарации, исходя из требований выделения хвостового продукта с заданным содержанием и потерями металла или получения концентрата заданного качества. Анализ продуктов позволяет сделать окончательный выбор границы разделения и получить фактические технологические показатели для каждого класса крупности данной пробы. На заключительном этапе изучения пробы результаты сепарации по всем классам сводят воедино, подбивают баланс по продуктам, рассчитывают технологические показатели от исходной руды. В итоге предлагается технологическая схема радиометрического обогащения.

Полученные экспериментально показатели всегда хуже предельных из-за влияния целого ряда факторов: статистической погрешности при малом времени измерения  $0,0n - 0,n$  секунды, изменения геометрии измерения при отклонениях траектории кусков в свободном падении или их положения на ленте транспортера, переменного размера куска и неоднородности распределения рудного минерала, изменения структурных особенностей руды и ее вещественного состава, влияния подсветки со стороны соседних кусков, сбоев с покускового на поточный режим сортировки. Их влияние сказывается на эффективности работы сепараторов по выделению хвостов или концентрата. В производственных условиях эффективность работы сепараторов в худшем случае составляет 0,7 и может быть доведена до 0,95.

### **3.3. Ядерно-физические методы радиометрического обогащения руд**

Возможности покусковой сепарации рудного и нерудного сырья на базе ядерно-физических методов наряду с другими методами радиометрического обогащения иллюстрируются табл. 3.1 [23]. В отличие от других методов ядерно-физические обладают рядом преимуществ. Во-первых, они используют так называемые признаки разделения, непосредственно связанные с содержанием химических элементов. При этом открывается возможность применения целого арсенала методик, разработанных для лабораторного анализа (см. часть I). Во-вторых, использование спектральных характеристик излучения дает возможность учитывать целый ряд мешающих факторов, возникающих в силу специфики измерений. В-третьих, импульсный характер сигналов, однозначно описываемый статистическими законами, позволяет использовать математический аппарат для количественных оценок процесса и обеспечивает возможность цифровой обработки.



## Возможности применения радиометрической сепарации

| Полезный компонент         | Промышленное содержание компонента, % |             | Метод          | Детектор (счетчик) | Признак разделения | Глубина, м | Мин. порог сепарации, % |
|----------------------------|---------------------------------------|-------------|----------------|--------------------|--------------------|------------|-------------------------|
|                            | среднее                               | минимальное |                |                    |                    |            |                         |
| Алмазы                     | 0,5-2г/т                              | 0,1-0,2     | РЛМ            | ФЭУ                | i                  | мкм        | 0,1г/т                  |
| Кварц                      | 20-50                                 | 10-20       | ФММ            | ФЭУ                | i, η               | мкм        | 5                       |
| Апатит                     |                                       |             | РЛМ            | ФЭУ                | i, η               | мкм        | 5                       |
| Ве                         | 0.02-0.5                              | 0,02        | ФНМ            | Т-2.СИМ-17         | i                  | 0,2        | 0,1                     |
| Драг. камни                | 0.02-0.2                              | 0.02        | РЛМ, ФММ       | ФЭУ                | i                  | мкм        |                         |
| Флюорит                    | 30-50                                 | 10-20       | РЛМ, СНАМ      | ФЭУ, NaJ           | i, η               | мкм, см    | 5                       |
| Микроклин                  | 30-50                                 | 10-20       | РЛМ, ФММ       | ФЭУ                | i, η               | мкм        | 10                      |
| Плагиоклазы                | 30-5                                  | 10-20       | РЛМ, ФММ       | ФЭУ                | i, η               | мкм        | 10                      |
| Бокситы                    | 20-30                                 | 10-20       | ФММ, ИРМ       | ФЭУ                | i, η               | мкм, см    | 10                      |
| В                          | 2-4                                   | 0,5         | НАБМ, РЛМ      | ФЭУ                | i, η               | см, мкм    | 0,5                     |
| <b>Черные металлы</b>      |                                       |             |                |                    |                    |            |                         |
| Cr, Fe, Mn                 | 30-60                                 | 20-30       | МММ, ГАМ, СНГМ |                    | η                  | см         | 10                      |
| Co, Ni                     | 0,5-2                                 | 0,1-0,2     | МММ, ИРМ, ЕРМ  |                    | η                  | см         | 0,5                     |
| <b>Полиметаллы:</b>        |                                       |             |                |                    |                    |            |                         |
| Cu, Zn, Pb                 | 0,5-1                                 | 0,2-0,3     | ИРМ, РРМ       | ПС, ППД            | η                  | мм         | 0,2                     |
| <b>Редкие металлы</b>      |                                       |             |                |                    |                    |            |                         |
| Zr, Y, Nb                  | 0,2-0,5                               | 0,05-0,1    | РРМ            | ППД                | η                  | мм         | 0,1                     |
| Mo                         | 0,п                                   | 0,1         | РРМ            | ПС, ППД            | η                  | мм         | 0,1                     |
| <b>Драгоценные металлы</b> |                                       |             |                |                    |                    |            |                         |
| Ag, Pd                     | 200-500 г/т                           | 20-50 г/т   | РРМ            | ППД                | η                  | мм         | 0,1                     |
| Au                         | 3 г/т                                 | 1,2 г/т     | ФММ            | фотокамера         | η                  | мкм        | 1,0 г/т                 |
| <b>Цветные металлы</b>     |                                       |             |                |                    |                    |            |                         |
| Sn                         | 0,3-0,8                               | 0,1         | РРМ            | ПС, ППД            | η                  | мм         | 0,1                     |
| Sb                         | 2-5                                   | 0,5         | РРМ            | ПС, NaJ            | η                  | мм         | 0,1                     |
| Ba                         | 5-40                                  | -           | ГАМ, РРМ       | NaJ                | η                  | мм         | 0,1                     |
| TR                         | n                                     | 0,n         | РРМ            | ППД, ПС            | η                  | мм         | 0,1                     |
| W, Hg                      | 0,2-0,5                               | 0,1         | РРМ            | ППД, ПС            | η                  | мм         | 0,1                     |
| U, Th                      | 0,1-0,8                               | 0,03        | ГМ             | NaJ                | i                  | 0,2        | 0,02                    |

ПРИМЕЧАНИЕ. Методы: РЛМ-рентгенолюминесцентный, ФММ-фотометрический, ФНМ-фотонейтронный, СНАМ-спектрометрический нейтронно-активационный, МММ-магнитометрический, ГАМ-гамма-абсорбционный, СНГМ-спектрометрический нейтронный-гамма, ИРМ-индукционный радиорезонансный, ЕРМ-емкостной радиорезонансный, РРМ-рентгенорадиометрический, ГМ-гамма-авторадиметрический, i-интенсивность, η-расчетный параметр.

В качестве признака разделения в простейшем варианте используется интенсивность регистрируемого излучения, например, интенсивность гамма-излучения пропорциональная содержанию урана в куске. Расчетный параметр  $\eta$ , например, спектральное отношение, используется значительно чаще, так как позволяет учитывать влияние размера куска, геометрических условий измерения, изменений вещественного состава руды и пр. Настройка измерительной системы сепаратора аналогична настройке спектрометра (радиометра) аналитической аппаратуры. Зоны отбора импульсов в энергетическом спектре регистрируемого излучения или потока нейтронов должны обеспечивать минимальное влияние со стороны мешающих элементов и фона. Особенно жесткие требования предъявляются к фону измерительной камеры, учитывая, что его флуктуации определяют минимальный уровень полезного сигнала от куска.

На начальном этапе настройки сепаратора имеет смысл пропускать в ручном режиме с фиксацией измеряемых параметров куски, использованные при оценке контрастности и обогатимости, которые подвергаются анализу. Получение корреляционной зависимости признака разделения от содержания в куске (рис. 3.3), дает возможность оценить разброс в области низких содержаний полезного компонента и рассчитать предел обнаружения. Особенности и углы наклона кривой тренда отражают влияние структуры руды, мешающих элементов и матричного состава.

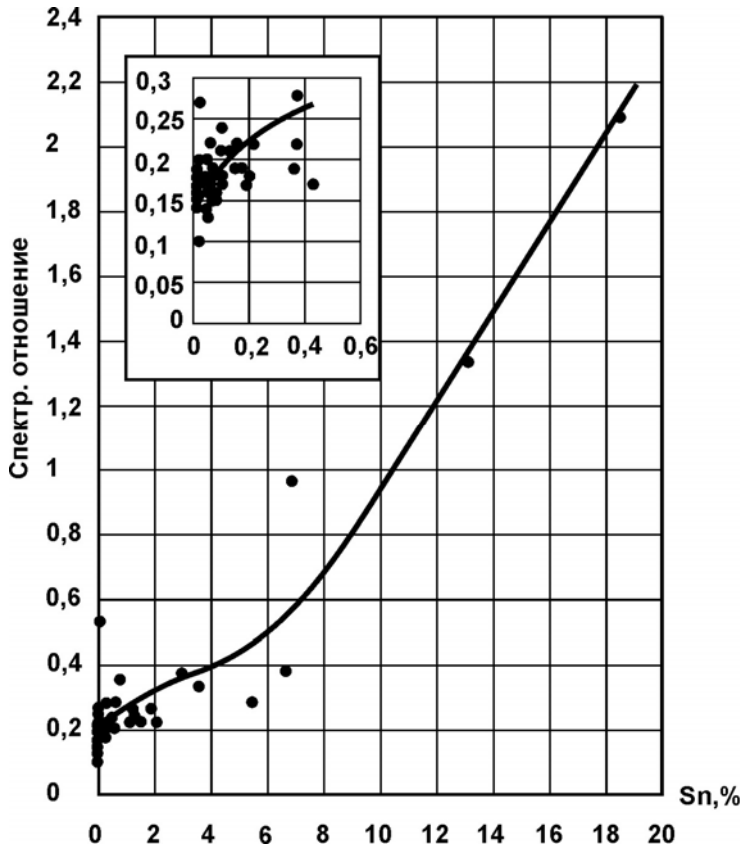


Рис. 3.3. Корреляционная зависимость признака разделения сепаратора СРФ и содержания олова в кусках.

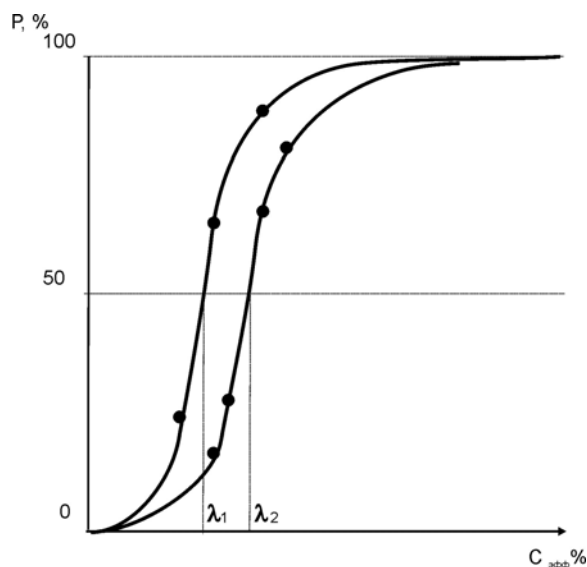
Минимальный порог сепарации  $\lambda_m$ , (см. табл. 3.1), отвечает задаче выделения предельно бедных по полезному компоненту хвостов сепарации. Он может быть определен путем расчета стандартного отклонения  $\bar{s}$  измеряемого параметра  $\eta$  на безрудных кусках различного вещественного состава в соответствии с выражением:

$$\lambda_m = \eta + s.$$

При установке  $\lambda_m$  согласно статистике нормального распределения в хвосты должно выделяться 85% безрудных кусков. Обычно для хвостового продукта порог сепарации устанавливается несколько выше, т.е. на таком уровне, где попадание кусков с некондиционной рудой еще обеспечивает заданный уровень потерь металла в хвостах.

Границы разделения для получения продуктов заданного качества на практике получают способом фракционной разгонки «малых» проб (200-400 кусков крупных классов и 20 кг мелких классов). Пробу пропускают в рабочем режиме с последовательным изменением границы сепарации, учитывая данные изучения обогатимости. Полученные продукты, представляющие фракции по содержанию, анализируют. Границы сепарации, отвечающие требованиям технологии радиометрического обогащения, закрепляются с помощью рабочих моделей кусков, что дает возможность воспроизводить их после ремонта или на других аналогичных аппаратах.

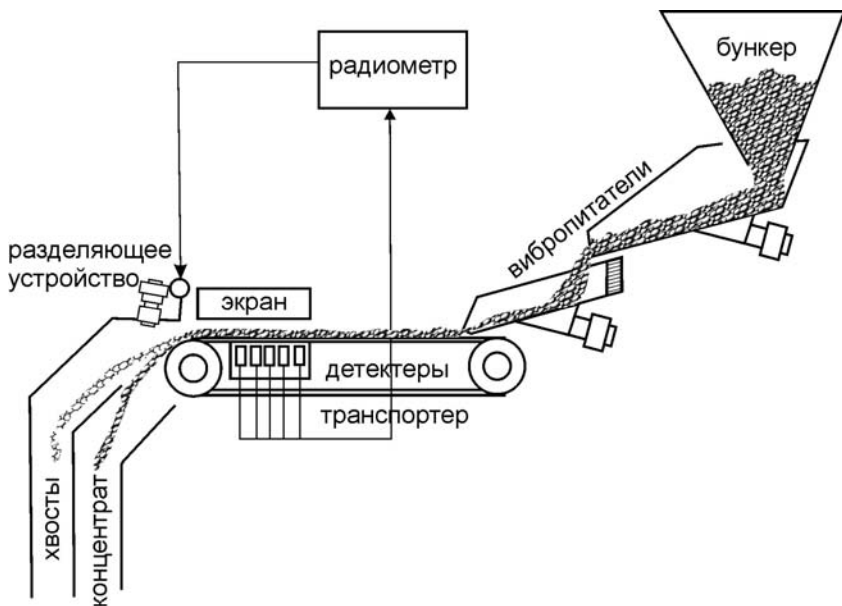
Модели представляют собой мешочки, туго набитые измельченной до -0,1мм рудой. Их размеры соответствуют средним размерам кусков сепарируемых классов. Моделям приписываются содержания, отвечающие измеряемому на них значению признака разделения. Для получения вероятностных кривых разделения (рис. 3.4) достаточно изготовить по три мешочка с содержанием ниже и выше граничного. Пропуская модели кусков через сепаратор по 100 раз, определяют вероятности срабатывания разделительного устройства сепаратора при заданной границе сепарации. Самой границе соответствует точка пересечения кривой линии вероятности отбора 50%.



**Рис. 3.4. Кривые разделения сепаратора при различных границах настройки  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ,**  
 где P – вероятность выхода рудной модели в концентрат,  
 $C_{эфф}$  – эффективное по значению признака разделения содержание, присвоенное модели.

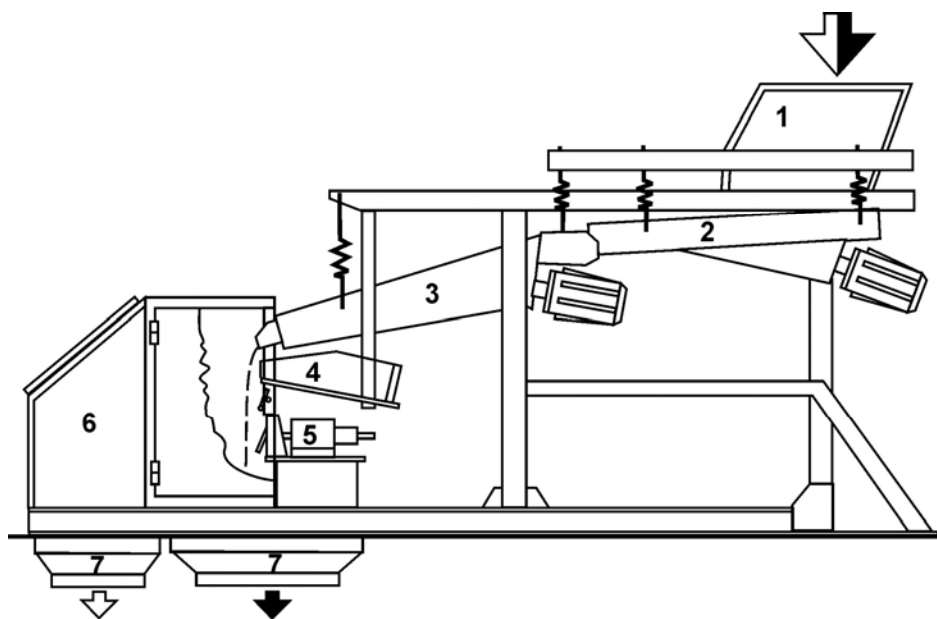
**В основу классификации сепараторов** положен тип механизма, транспортирующего кусковой материал в зону измерения, который существенным образом влияет на условия измерения и производительность сепаратора. К настоящему времени сложились два основных направления в разработке конструкции сепараторов - с измерением на ленте транспортера и в свободном падении. Их различие влияет на конструктивные решения и определяет технологические возможности сепарации классов крупности.

Принцип действия сепаратора ленточного типа показан на рис. 3.5. Руда из бункера вытягивается вибропитателем, затем растягивается вторым вибропитателем, который выкладывает куски на ленту транспортера, движущуюся с большей скоростью. При этом куски выстраиваются непосредственно друг за другом вплотную или на заданном расстоянии. Измерения могут производиться устройствами, расположенными как сверху над лентой, так и под лентой. Большие возможности открываются при боковом расположении измерительных устройств. При этом количество измерительных устройств определяет длину ленты, а, следовательно, габариты сепаратора. Может быть использовано несколько видов измерительных устройств, реализующих разные признаки разделения. Информация обрабатывается радиометрами, которые выдают сигналы с соответствующей задержкой на разделительные механизмы (механические или пневматические). Разделительные механизмы могут располагаться как непосредственно за каждым измерительным устройством, так и в конце транспортера. На сепараторах ленточного типа значительно проще решается сепарация кусков крупных классов —400+200, 200+100 и 100-25 мм. Более мелкие классы с достаточной производительностью могут сепарироваться только при раскладке на ленте в виде монослоя, как это нашло применение на ряде сепараторов зарубежных фирм.



**Рис. 3.5.** Схема действия ленточного сепаратора типа Р-50М эстафетного типа.

Сепараторы, использующие измерение и разделение кусков в свободном падении, работают по приведенной на рис. 3.6 схеме. Руда из бункера вибропитателем подается на виброраскладчик - раскладчик кусков. Раскладчик имеет желоба, формирующие ручьи. Производительность задается углом наклона раскладчика. Куски последовательно сходят с лотка раскладчика на траекторию свободного падения. Амплитуда вибрации лотка задает форму траектории и растяжку кусков по ней. Куски по отдельности пересекают зону измерения. В свободном падении их скорость достигает 3 - 4 м/с. Время измерения при этом составляет соответственно 0,03 – 0,1 сек. в зависимости от размеров куска и положения зоны измерения относительно точки отрыва. Измеренные параметры обрабатываются быстродействующими электронными устройствами. Признак разделения сравнивается с заданной границей сепарации. Результат сравнения формирует сигнал на исполнительный механизм с задержкой на время подлета. В качестве исполнительного механизма используются пневмоклапаны с частотой срабатывания до 10 -50 Гц, или электромагнитные шиберы, обеспечивающие до 10-15 срабатываний в секунду. Высокая производительность сепараторов свободного падения на мелких классах обеспечивается за счет увеличения числа каналов (ручьев) до 4-8 в одном сепараторе.



**Рис. 3.6. Схема сепаратора со свободным падением кусков.**

- 1 – приемный бункер-затвор; 2 – вибропитатель; 3 – виброраскладчик;  
 4 – блок рентгеновский; 5 – механизм исполнительный (шибер);  
 6 – защитный кожух; 7 – тетки продуктов.

Технические характеристики некоторых отечественных и зарубежных сепараторов приведены в табл. 3.2.

## Технические характеристики отечественных и зарубежных сепараторов

| Метод, шифр<br>(разработчик)  | Класс<br>крупности,<br>мм.   | Тип                      | Кол.<br>кан. | Детектор                         | Источники<br>возбуждения  | Сепарируемые<br>компоненты             | Произ-<br>водите-<br>льность,<br>т/час |
|---|------------------------------|--------------------------|--------------|----------------------------------|---------------------------|--|--|
| 1   | 2                            | 3                        | 4            | 5                                | 6                         | 7                                      | 8                                      |
| <b>Рентгенорадиометрические</b>   |                              |                          |              |                                  |                           |  |  |
| "Куреты", "Куфа",<br>"Кизи"<br>(СНИИП)  | -100+20<br>-100+40           | св.п.<br>св.п.,<br>л.тр. | 1-3<br>1     | Si', Ge-<br>ППД<br>СИ-<br>11P2,3 | Am-241, Co-<br>57, Cd-109 | Руды цветных<br>и редких ме-<br>таллов | 20-5<br>20                             |
| СРФ4-150/40....<br>СРФ2-50/20<br>(ООО" РАДОС")                                | -150+40<br>-50+20            | св.п.                    | 4<br>2       | СИ-<br>11P2,3                    | РТ                        | то же                                  | 30<br>2                                |
| "Вольфрам", "Пирит"<br>НПК"АиМ"<br>Вост.ГОКа.Укр.                             | -50+20                       |                          |              |                                  |                           |  |  |
| РСЭ-50<br>(ООО"ЭГОНТ")  | -50+10                       | св.п.                    | 8            | NaJ(Tl)                          | РТ                        | Руды цветных<br>и редких ме-<br>таллов | 10                                     |
| <b>Рентгенолюминесцентные</b>   |                              |                          |              |                                  |                           |  |  |
| ЛС20-05-2М<br>ЛС20-04-2М<br>ЛСОД-50-03<br>(НПП"Буревестник")                  | -50+5<br>-20+5<br>-50+4      | поток<br>поток<br>св.п.  | 4            | ФЭУ<br>ФЭУ<br>ФЭУ-<br>100-1      | РТ<br>РТ<br>РТ            | Алмазы<br>"<br>Алмазы,<br>флюорит      | 100-30<br>20-9<br>2,5-0,2              |
| ЛСМ-50<br>(ООО "ЭГОНТ")   | -50+10                       | св.п.                    | 8            | ФЭУ-<br>100-1                    | РТ                        | Пол. шпаты                             | 10-5                                   |
| XR-12В ("Gunsons Sortex<br>Ltd)   | -75+20                       | св.п.                    | 1            |                                  |                           |  | 100                                    |
| <b>Фотонейтронные</b>   |                              |                          |              |                                  |                           |  |  |
| РМБЛ-100,300 (ВНИИХТ)   | -200+25                      | л.тр.                    | 1            | T-2                              | Sb-124                    | Берилл. руды                           | 15-3                                   |
| <b>Авторадиометрические</b>   |                              |                          |              |                                  |                           |  |  |
| "Вихрь-2201"<br>"Вихрь-853Р"<br>"Азурит Р100"<br>(НПК"АиМ" Вос-<br>тГОК,Укр.) | -200+50<br>-50+25<br>-100+25 | л.тр.<br>л.тр.<br>л.тр.  | 2<br>2<br>3  | NaJ(Tl)<br>NaJ(Tl)<br>NaJ(Tl)    | 3х продук-<br>тов         | Урановые<br>руды<br>"<br>"             | 75-30<br>13<br>10-14                   |
| М-17 ("Ore Sorters Ltd")  | -160+25                      | св.п.                    | 5            |                                  |                           | "                                      | 120                                    |
| <b>Гамма-абсорбционные</b>  |                              |                          |              |                                  |                           |  |  |
| "Рубин"<br>"Минерал"<br>(НПК"АиМ"ВостГОК,Укр.)                                | -100+25<br>-200+50           | л.тр.<br>св.п.           | 3-6<br>2     | NaJ(Tl)<br>NaJ(Tl)               | Am-241<br>Gd-153          | Черн. и цв.<br>мет.<br>"               | 20-8<br>18-12                          |
| Precon ("Outokumpu")  | -150+35                      | св.п.                    | 2            |                                  | Am-241, Cs-<br>137        | Черн. и цв.<br>мет.                    | 40-7                                   |
| <b>Нейтронно-абсорбционные</b>  |                              |                          |              |                                  |                           |  |  |
| "Борат"<br>"Бор-Н" -200/50<br>(КФ.МЕХАНОБР)                                   | -200+25<br>-200+50           | л.тр.<br>л.тр.           | 2-5<br>2-6   | T-2<br>T-2,3                     | ИБН-7<br>ИБН-11           | Борные руды<br>"                       | 36-6<br>200                            |
| <b>Универсальные:</b>   |                              |                          |              |                                  |                           |  |  |
| УАС-200,100,50 (ВНИ-<br>ИХТ)  | -200+25                      | л.тр.                    | 1-2          | СИ-<br>11P;ФЭУ                   | РТ, изот.                 | Руды мет. и<br>нем.                    | 60-12                                  |

Примечание. РТ- рентгеновая трубка, св.п.- свободное падение, л.тр.- лента транспортера

### *3.3.1. Радиометрическая (авторадиометрическая) сепарация*

Сепарация руд по естественному гамма-излучению широко применяется в уранодобывающей отрасли. На радиометрических обогатительных фабриках использовались сепараторы как ленточного типа, предназначенные для крупных классов, так и свободного падения различной конструкции (см. табл. 3.2). Основным разработчиком этого типа сепараторов НПК "А и М" созданы сепараторы для работы в подземных условиях во взрывоопасной среде [4]. Измерение гамма-излучения каждого куска осуществляется сцинтилляционными детекторами NaJ(Tl) Ø40x40 или Ø63x63 мм. Чувствительность блока детектирования составляет 100 - 300 имп./100 мг U. Для повышения чувствительности используется метод последовательных измерений несколькими детекторами, так называемый эстафетный способ с суммированием сигналов регистратором радиометра (см. рис. 3.5). Блоки детектирования благодаря коллимации имеют узкую диаграмму направленности, что уменьшает подсветку соседними кусками. Эффект подсветки практически исключается с применением двухстадийной (сепараторы "Азурит" и "Уранит" [4]) или трехстадийной (сепаратор типа УАС [36]) сепарации на ленте транспортера с установкой нескольких датчиков и разделительных устройств. В этом случае сначала в богатые продукты отбираются куски с высоким содержанием урана, что резко уменьшает вероятность подсветки. Существенную роль играют фон камеры и подсветка вследствие загрязнения ленты транспортера. Для снижения влияния фона сепарируемый материал предварительно отмывают от мелочи, камеру экранируют свинцом от внешнего излучения, а ленту чистят. На особенностях устройства и принципа действия современного радиометра, использующего программируемые микроконтроллеры, не имеет смысла останавливать внимание, так как постоянно совершенствующаяся элементная база приводит к коренным изменениям, значительно расширяющим возможности электронной аппаратуры. В настоящее время в НПК "АиМ" разрабатываются программы и узлы аппаратуры, позволяющие изменять в автоматическом режиме пороги сортировки в зависимости от технологических характеристик руды, загрязнения сепаратора и мешающего внешнего излучения [4].

Градуировка производится опытной разгонкой проб с последующим анализом продуктов сепарации. Для руд разных типов вводятся поправки за нарушение радиоактивного равновесия и эманирование. Градуировки закрепляются с применением моделей или рабочего эталона. Минимальное значение границы разделения соответствует настройке с 5-процентным срабатыванием от фона.

Эффективность выделения хвостов методом покусковой сепарации по гамма-излучению зависит от контрастности руды. На аппаратах первых поколений она составляла 0,75 [13], и на современных сепараторах доведена до 0,95 [40]. Показатели покусковой сепарации урановых руд зависят как от контрастности руды, так и от содержания. На особоконтрастных рудах выход отвалных хвостов с содержанием до 0,005% U<sub>3</sub> достигает 90% от сепарируемого (машинного) класса.

### *3.3.2. Сепарация руд гамма-гамма-методами*

Гамма-гамма-методы используют различия во взаимодействии вещества руды и породы с внешним гамма- или рентгеновским излучением. Используются две модификации метода - абсорбционная и диффузного отражения.

Гамма - абсорбционный метод использует эффект ослабления пучка внешнего излучения кусками горнорудной массы, имеющими различный эффективный атомный номер  $Z_{\text{эфф}}$  и как следствие - разную поглощающую способность. Из трех видов взаимодействия гамма-излучения с веществом практическое значение имеют фотоэлектрическое поглощение и комптоновское рассеяние на электронах. Ославление потока излучения описывается известным выражением:

$$I = I_0 e^{-\bar{\mu}\rho x},$$

где  $I, I_0$  - интенсивность ослабленного и первичного излучения,

$\bar{\mu}$  - массовый коэффициент ослабления,

$\rho$  - плотность,

$x$  - толщина поглощающего слоя.

В свою очередь поглощение характеризуется выражением:

$$\bar{\mu} = \frac{A_0}{2} \left[ \sigma_0(\varepsilon) + 2 \sum_i \frac{q_i}{A_i} \tau_0(Z_i, \varepsilon) \right],$$

где  $\bar{\mu}$  - линейный коэффициент ослабления,

$A_0$  - число Авогадро,

$\sigma_0$  - интегральное сечение комптоновского рассеяния,

$\varepsilon$  - энергия излучения,

$q_i$  - содержание  $i$ -того элемента,

$A_i$  - его атомный вес,

$\tau_a$  - сечение фотоэлектрического поглощения на атоме,

$Z_i$  - атомный номер элемента.

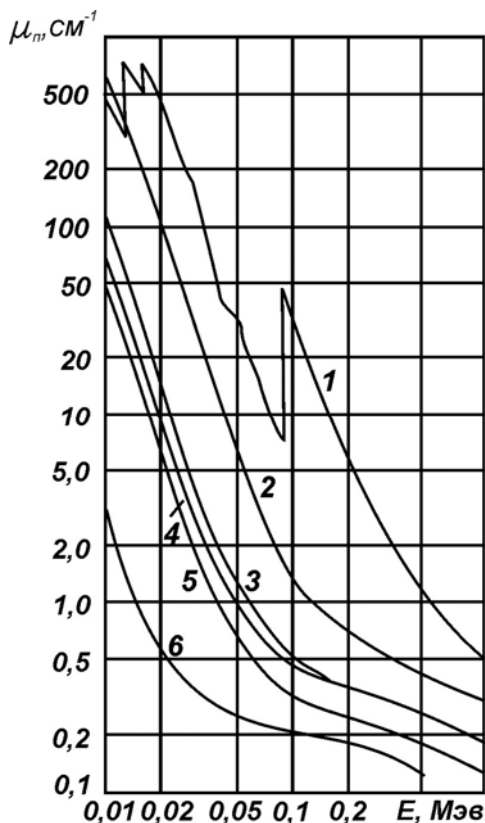
Из данного выражения следует, что величина линейного коэффициента ослабления зависит от энергии первичного излучения, плотности среды и ее химического состава. Зависимость от энергии гамма- излучения показана на рис. 3.7 [41]. Наибольшее различие в степени ослабления наблюдается в области энергий ниже 300-200 кэВ, где процессы взаимодействия с веществом определяются фотоэффектом. Соответственно эта энергетическая область оптимальна для сепарации руд по  $Z_{\text{эфф}}$ . Для оптимизации условий измерения кусков разной крупности (учета размера куска и переменной толщины) и ослабления влияния плотности используют излучение двух радионуклидных источников различных энергий ( $^{153}\text{Gd}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ) или рентгеновских трубок. При увеличении различия в энергии источников диапазон сортируемых классов увеличивается. Геометрия измерения относительно проста: кусок на ленте транспортера или в свободном падении пересекает линию источник - детектор. По разности в ослаблении пучка выбирается уровень срабатывания исполнительного механизма.

Метод применялся при обогащении углей ( $Z_{\text{эфф}}$  углей 6-7, породы 11-15), на которых коэффициент поглощения меняется в 4 раза. Использовались сепараторы типа РС-24 с рентгеновскими трубками 2БСМ-25 и сцинтилляционными детекторами на классы крупности 100+50мм с общей производительностью до 30 т/час.

Положительные результаты получались при сепарации железных и хромитовых руд классов крупности -200+100мм на сепараторе РС-2Ж с источниками  $^{109}\text{Cd}$ . Общая производительность 6-канального сепаратора составляла 20-25 т/час. Качество хромитового концентрата доводилось с 49,6 до 55,7% [41]. По данным ОНТК "Союзцветметавтоматика" [15], для решения этих задач разработан абсорбцион-



ный гамма-сепаратор эстафетного типа "Концентрат-1" с повышенной производительностью на классы крупности –350 мм.



**Рис. 3.7. Зависимость линейного коэффициента поглощения от энергии  $\gamma$ -излучения.**  
 1 – галенит; 2 – магнетит; 3 – известняк; 4 – гранит;  
 5 – глина; 6 – каменный уголь.

Модификация регистрации диффузного рассеяния при использовании двух энергий источников расширяет возможности гамма-гамма-метода сепарации. Используется зависимость вероятности процессов фотопоглощения и комптоновского рассеяния от энергии внешнего облучения и  $Z_{эфф}$  куса. Геометрия измерения показана на схеме (рис. 3.8). В качестве источника мягкого излучения удобно применять источник  $^{241}\text{Am}$  с энергией монолинии 59,6 кэВ. Для этой энергии преобладающим процессом взаимодействия с веществом является фотоэлектрическое поглощение. Коэффициент поглощения зависит от  $Z_{эфф}^{3,5}$  и увеличивается с уменьшением энергии первичного излучения. Второй источник  $^{137}\text{Cs}$  с энергией гамма-излучения 662 кэВ, которое претерпевает на куске преимущественно комптоновское рассеяние, слабо зависящее от  $Z_{эфф}$ . Ослабление обратно рассеянного излучения определяется плотностью среды, что позволяет учитывать площадь куса. Рассеянное от куса излучение регистрируется в двух энергетических диапазонах, соответствующих энергиям 50-60 и 200-300 кэВ. В качестве признака разделения используется спектральное отношение:

$$\frac{I_{600}}{I_{300}} = f \sum q_i Z_i^{3,5} \cong k Z^{3,5},$$

где  $q_i$  – весовая доля элемента,  
 $Z_i$  – его атомный номер.

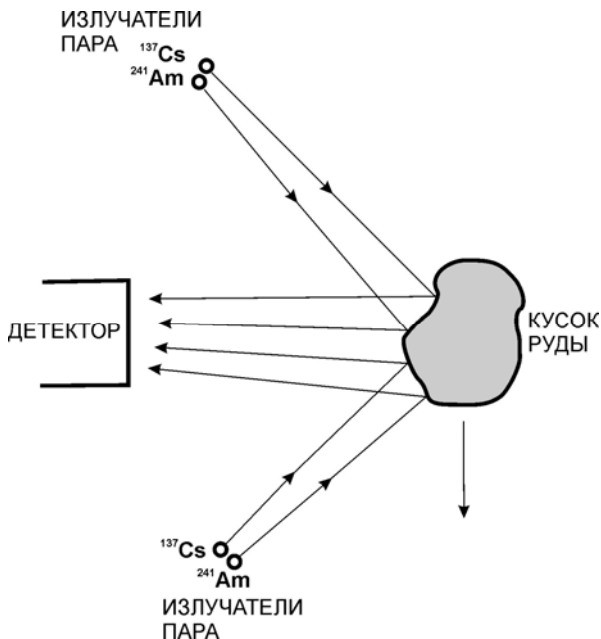


Рис. 3.8. Схема измерения кусков  $\gamma$ -методом в варианте диффузионного рассеяния.

Спектральное отношение испытывает сильную зависимость от минерального состава куска и одновременно учитывает его форму и размеры. Метод применим для сепарации простых по составу руд. Поскольку  $Z_{\text{эфф}}$  определяется всеми компонентами руды, а не только ценным минералом, сепарация сложных и комплексных руд, таких как хромит-магнетитовые, железорудные, оказывается неэффективной. Глубинность метода зависит от энергии первичного излучения и составляет от нескольких единиц до десятков миллиметров. Соответственно в большинстве случаев обмыв куска не требуется.

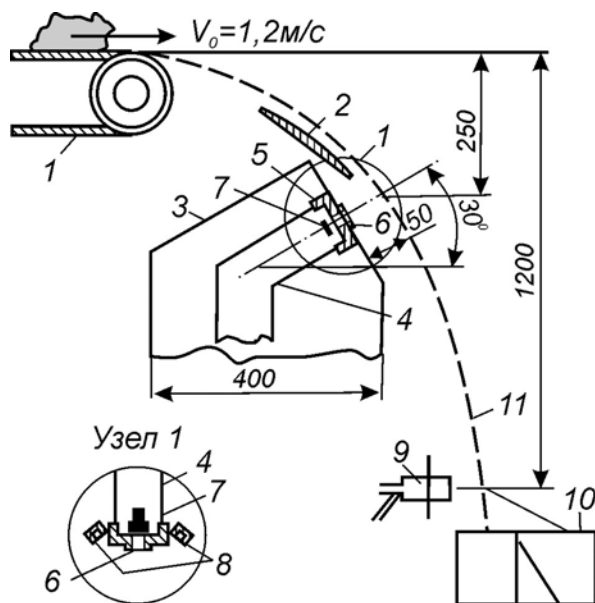
Указанный способ реализован в промышленном сепараторе Prekon фирмы Outokumpu [49]. Сепаратор имеет модульную конструкцию с двумя ручьями в каждом модуле. Рассчитан на переработку руд классов крупности  $-150 +35$  мм с производительностью от 7 до 40 т/час на модуль в зависимости от крупности. По данным [49], из исходной 23,7%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  хромитовой руды получались концентрат 34,8%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с извлечением 87,5% и хвосты с содержанием 7,4%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### 3.3.3. Рентгенорадиометрическая сепарация

Рентгенорадиометрический метод универсален, поэтому дает возможность обогащать методом сепарации руды черных, цветных, редких и благородных металлов. Особый интерес представляет обогащение таких руд как хромитовые и марганцевые, где в результате сепарации получают товарные кусковые концентраты разного сорта, пригодные для доменного и сталеплавильного процессов. Как способ получения готового концентрата метод не имеет конкурентов, поскольку после него не требуются процессы брикетирования или окускования.

Разработка рентгенорадиометрических сепараторов в свободном падении велась по двум направлениям с использованием различных базовых устройств возбуждения и детектирования рентгеновского излучения. Разработчик *первого на-*

правления Союзный НИИ приборостроения (СНИИП) [10, 2] при создании аппаратуры «Куреты», «Кизи» и "Куфа" в качестве источников возбуждающего излучения использовал радионуклидные источники, а в качестве детекторов – полупроводниковые детекторы с боковым направлением осмотра. Геометрия измерения показана на рис. 3.9. Кассета блока возбуждения, размещающаяся на головке вакуумной камеры устройства детектирования, содержит до четырех источников. Могут быть использованы радионуклиды  $^{109}\text{Cd}$  (источники типа ИРИК-АТ-5 активностью по 2 гБк),  $^{241}\text{Am}$  (типа ИГИА-4-1 активностью 22 гБк) и  $^{57}\text{Co-57}$  (типа КИГ-АТ-3 активностью 2.5 гБк), последовательно перекрывающие диапазон возбуждения характеристического излучения элементов от V до Pb. Полупроводниковые детекторы Si(Li) - ППД типа БДЕР-2К15(16,17) и Ge (ОЧГ)-ППД типа БДЕР-2К21(22,23) с площадью чувствительного слоя более  $200\text{ мм}^2$  позволяют получать полезные импульсные загрузки от куска до  $2 \cdot 10^4$  имп/сек. при фоне в измерительной камере до 200 имп/с. Амплитудное разрешение ППД выбирается не хуже 500 эВ по линии 5,9 кэВ для обеспечения возможности учета влияния характеристических линий соседних элементов. Предусмотрено также использование пропорциональных счетчиков СИ-11Р различного наполнения с разрешением не хуже 20%(1,2 КэВ) по линии 5,9 кэВ. В этом варианте должен быть использован блок автостабилизации сигнального тракта по реперному излучению с точностью установки не хуже 1%.



**Рис. 3.9. Геометрия измерения сепаратора с ППД и радионуклидными источниками.**

1 – транспортер; 2 – экран; 3 – кожух блока детектирования; 4 – криостат; 5 – щелевой коллиматор; 6 – бериллиевая защита; 7 – ППД; 8 – изотопные источники; 9 – пневмоклапан; 10 – бункер; 11 – траектория кусков.

Подход куска к зоне измерения в свободном падении определяется быстрым дискриминатором по превышению уровня до 100 имп нарастания импульсной загрузки при тактовых временах измерения длительностью от 1 до 16 мс. Если за три из четырех-шести последовательных тактов фиксируют срабатывание быстрого

дискриминатора, запускается процесс измерения куска, который заканчивается в альтернативном случае. При измерениях на ленте транспортера ведется непрерывное измерение вторичного излучения от мишени, расположенной под лентой. Подход куска идентифицируется в обратном порядке.

В процессе измерения куска информация набирается в зоны отбора амплитудного спектра: аналитической линии, фона или мешающего излучения и рассеянного первичного излучения. По окончании времени экспозиции производится вычисление аналитического параметра спектрального отношения  $\eta$  при  $\alpha_4 = 0$  (при  $\alpha_4 = 1$  и  $\alpha_3 = 0$  вычисляется параметр спектральной разности) согласно выражению:

$$\eta = \frac{\alpha_1 N_1 \pm \alpha_2 N_2}{\alpha_3 N_3 \pm \alpha_4 ft},$$

где  $N_1, N_2, N_3$  - количество импульсов, набранных за время экспозиции  $t$  в каждой из зон отбора,

$f$  - частота генератора,

$\alpha_{1,2,3,4}$  - постоянные коэффициенты, определяемые в процессе методических работ.

Использование спектрального отношения в качестве признака разделения позволяет учитывать размеры куска, измерения траектории, влияние матричного эффекта при переменном вещественном составе руды. В работе [31] для руд с ярко выраженной гетерогенностью рекомендуется использовать спектральную разность. Спектральная разность менее подвержена влиянию снижения статистической погрешности в случае сепарации богатых руд, когда пик рассеянного излучения вырождается. Нормирование на произведение  $ft$  позволяет учитывать линейный размер куска, однако при этом возрастает погрешность из-за нестабильности траектории.

Сравнение с заданным порогом после соответствующей задержки приводит к срабатыванию исполнительного механизма (шибера или клапана). Срабатывание может быть как выполнением условия превышения порога (отбор в концентрат), так и недостижения последнего (отбор в хвосты). Сепараторы, использующие ППД с высоким энергетическим разрешением, ориентированы на переработку сложных руд. К достоинствам использованных технических решений относится высокая стабильность энергетического спектра сигналов с ППД, к недостаткам - необходимость охлаждения ППД жидким азотом с периодичностью заливки не реже одного раза в неделю. Сепараторы такого типа эксплуатировались при решении задач предварительного обогащения оловянных руд на Хрустальненском, Солнечном и Депутатском ГОКах. В зависимости от контрастности и содержания в рудах коэффициент обогащения составлял 1,5 – 2 при извлечении в концентрат не менее 80% Sn и содержании в хвостовом продукте ниже 0,08%Sn.

Перспективы развития данного направления в сепараторостроении связаны с полупроводниковыми детекторами Si-Pin, CdTe-Pin и TlBr, не требующие азотного охлаждения, имеющие высокое энергетическое разрешение и допускающие загрузки до  $10^5$  имп/сек.

По второму направлению разработки сепараторов свободного падения, начатые институтом СИБЦМА и реализованные в последующем предприятием ООО «РАДОС» [43], выполнены с использованием в качестве источников возбуждающего излучения моноблоков с рентгеновской трубкой при регистрации излучения пропорциональными счетчиками (см. табл. 3.2). Рентгеновская измерительная система (см. рис. 3.6), для каждого канала включает излучатель типа ПРАМ с рентге-

новской трубкой БС-6 и пропорциональный счетчик СИ-11Р с наполнением, соответствующим оптимальным условиям регистрации характеристического излучения полезного компонента. При прохождении куска в зоне измерения загрузки измерительного тракта составляют  $15-20 \cdot 10^3$  имп/с. Обработка выполняется компьютером промстанции AWS-825Р. Вычисляется величина спектрального отношения вида:

$$\eta = \frac{\sum k_i N_i}{\sum k_j N_j},$$

где  $N_i, N_j$  - количества импульсов в выбранных областях спектра (до трех областей),

$k_i, k_j$  - постоянные коэффициенты.

Быстродействие компьютера позволяет вычислять несколько признаков разделения и использовать их комбинацию для принятия решения об отборе куска. В качестве разделительного устройства используется механический шибер с частотой срабатывания до 10 гц. Согласно представляемой документации сепарация руд на элементы от Са до Sb осуществляется по измерениям К-серии характеристического излучения, а на W, Hg, Pb - по L-серии характеристического излучения. Богородные металлы обогащаются путем сортировки по элементам, имеющим с ними устойчивую корреляционную связь.

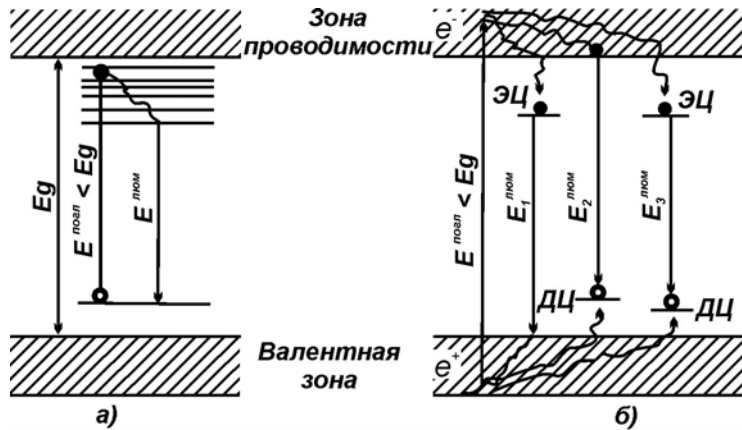
Промышленные модификации сепаратора СРФ4-150/40,-100/25,-80/20 и 4.0/10 имеют по четыре канала сортировки кусков классов крупности от 150 до 10 мм. Производительность от 30 до 1,5 т/час в зависимости от класса крупности перерабатываемого материала. Сепараторы изготавливаются как для стационарных РОФ, так и для полевых обогатительных комплексов. На базе сепараторов СРФ4 и СРФ2 (двухканальная модификация) изготавливается модульный вариант, который может транспортироваться железнодорожным и автомобильным транспортом.

На месторождении золота в Бурятии построена золотоизвлекающая фабрика с рентгенорадиометрическим сепарационным комплексом из двух сепараторов СРФ4 на входе. Разработчиками изучено более 30 крупнотоннажных проб золоторудных месторождений, на которых получены достаточно высокие показатели извлечения золота из машинных классов [43]. По данным указанного источника, при промышленном использовании сепараторов на полиметаллических рудах А/О "Дальполиметалл" сепарацией класса крупности  $-200+50$  мм извлекается до 96% Pb и 86% Zn. Коэффициент обогащения в зависимости от технологических свойств руды составил от 1,5 до 4.

### *3.3.4. Рентгенолюминесцентный метод сепарации*

Наряду с методами, традиционно относящимися к ядерно-физическим, здесь рассматривается рентгенолюминесцентный метод сепарации из-за близости его физических особенностей и техники реализации к рентгенорадиометрическому методу. Люминесценция это неравновесное излучение центров свечения кристаллов. Рентгеновское возбуждение в отличие от фотонного обладает на несколько порядков большей энергией, поэтому вероятность непосредственного возбуждения валентных уровней составляет менее 1%. Под воздействием рентгеновского излучения в результате фотоэлектрического поглощения и комптоновского рассеяния происходит ионизация элементов кристаллической решетки и примесей. Кристалл оказывается в возбужденном состоянии. Электронные связи молекул и электронно-дырочные центры проводимости нарушаются. В реальной кристаллической решетке всегда име-

ются локальные уровни, создаваемые дефектами, которые захватывают свободные электроны или дырки, появившиеся в результате поглощения ионизирующего излучения. Оптически активные центры (люминогены), образованные ионами металлов, группы железа (Ti, Cr, Mn, Fe), Ag, лантаноидов, актиноидов, Pb и др. - создают большое количество уровней оптического поглощения. Последние возбуждаются в результате передачи им энергии рекомбинации электронно-дырочных переходов и испускают кванты люминесценции (рис. 3.10). При наличии двух или более ионов активаторов возможен взаимный обмен энергией между активаторными центрами - сенсализация активаторов, которая проявляется в особенностях люминесцентных спектров. Эффективность переноса энергии в случае излучательно-абсорбционного механизма зависит от формы и размеров образца, что объясняет снижение люминесценции при переходе от кристалла к порошку.



**Рис. 3.10.** Зонная схема возбуждения люминесценции кристалла.

а – резонансное возбуждение центра люминесценции квантом света;  
 б – рекомбинационное возбуждение кристалла высокоэнергетическими квантами с участием электронных и дырочных центров захвата (ЭЦ и ДЦ).  
 Схемы по Шену-Классенсу (1), Лэмбу-Клику (2) и Пренеру-Вильямсу (3).

В случае отсутствия люминогенов у кислородосодержащих кристаллов дырки захватываются кислородом с образованием многочисленных разновидностей центров  $O^*$ . При рекомбинации электрона на таком центре происходит кислородное возбуждение с образованием экситонов ( $O^*$ ) и далее - снятие возбуждения с испусканием фотона и фононов. Аналогичный процесс наблюдается при захвате дырок галоидами в кристаллах галогенидах. Этот тип люминесценции (так называемая *сквозная компонента*) характеризуется очень широкими полосами от ультрафиолета до голубой области (250-480 нм), которые не расщепляются даже при гелиевой температуре. Сквозная компонента проявляется сильнее на чистых соединениях и достаточно сильно подавляется примесями гасителями – ионами Fe или примесями люминогенами.

В табл. 3.3 [7] перечислены люминесцентные свойства минералов, имеющие значение как разделительные признаки. Различие спектров люминесценции дает возможность выделять спектры конкретных минералов с помощью стандартных светофильтров (ГОСТ 9411-75).

Таблица 3.3.

**Важнейшие люминесцентные свойства минералов, имеющие значение  
как разделительные признаки при комнатной температуре**

| Элемент | Минерал                 | Люминоген                                  | $\lambda_{\text{макс}}$ , нм | Частота встречаемости |                          | Постоянная затухания $\tau$ , с |                                  |
|---------|-------------------------|--|------------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
|         |                         |  |                              | фотолюминесценция, %  | рентгенолюминесценция, % |                                 |                                  |
| 1       | 2                       | 3  | 4                            | 5                     | 6                        | 7                               |                                  |
| Li      | Сподумен                | O*   | 340-360                      | -                     | 100                      | $\sim 10^{-2}$                  |                                  |
|         | Петалит                 | Mn <sup>2+</sup><br>O*                     | 600<br>360-420               | 30<br>-               | 100<br>100               |                                 |                                  |
| Be      | Фенакит                 | O*   | 330-420                      | -                     | 100                      | $\sim 10^{-3}$                  |                                  |
|         |                         | не опред.<br>Fe <sup>3+</sup>              | 500-600<br>720               | -<br>-                | 10<br>10                 |                                 |                                  |
| B       | Борацит                 | O*   | 430                          | -                     | 100                      | $\sim 10^{-2}$                  |                                  |
|         | Ашарит                  | Mn <sup>2+</sup>                           | 630                          | -                     | 50                       |                                 |                                  |
|         | Улексит                 | O*   | 440                          | -                     | 100                      |                                 |                                  |
|         | Данбурит                | O*   | 415                          | -                     | 100                      |                                 |                                  |
|         | Датолит                 | Ce <sup>3+</sup>                           | 340, 360                     | -                     | 100                      |                                 | $\sim 10^{-8}$                   |
|         |                         | Ce <sup>3</sup><br>Mn <sup>2+</sup>        | 350, 370<br>580              | -<br>-                | 100<br>30                |                                 | $\sim 10^{-8}$<br>$\sim 10^{-2}$ |
| C       | Алмаз                   | A – центр                                  | 460                          | -                     | 100                      | $(0,25-1)10^{-2}$               |                                  |
| F       | Флюорит                 | F <sub>2</sub> *                           | 290                          | -                     | 100                      | $\sim 10^{-6}$                  |                                  |
|         |                         | Ce <sup>3+</sup>                           | 320, 340                     | -                     | 40                       | $\sim 10^{-8}$                  |                                  |
|         |                         | Eu <sup>2+</sup>                           | 425                          | 60                    | 90                       | $6 \cdot 10^{-7}$               |                                  |
|         |                         | Dy <sup>3+</sup>                           | 674, 750                     | -                     | 30                       | $\sim 10^{-3}$                  |                                  |
|         | Криолит                 | M- центр<br>F*                             | 745<br>280-370               | -<br>-                | 100<br>100               | $\sim 10^{-5}$                  |                                  |
| Na      | Галит                   | Cl*  | 250                          | -                     | 100                      |                                 |                                  |
|         |                         | $\alpha$ - центр                           | 400                          | -                     | 100                      |                                 |                                  |
|         |                         | V <sub>F</sub> <sup>+</sup> e <sup>-</sup> | 510                          | -                     | 100                      |                                 |                                  |
| K       | Сильвин                 | $\alpha$ - центр                           | 430                          | -                     | 100                      |                                 |                                  |
| Mg      | Брусит                  | Mn <sup>2+</sup>                           | 580                          | -                     | 50                       | $\sim 10^{-2}$                  |                                  |
|         | Доломит                 | Mn <sup>2+</sup>                           | 630                          | -                     | 100                      | $\sim 10^{-2}$                  |                                  |
| Al      | Плагиоклазы и калишпаты | O*   | 400-450                      | -                     | 100                      | $\sim 10^{-5}$                  |                                  |
|         |                         | Ce <sup>3+</sup>                           | 320-340                      | -                     | 50                       | $\sim 10^{-8}$                  |                                  |
|         |                         | Eu <sup>2+</sup>                           | 400                          | -                     | -                        | $6 \cdot 10^{-7}$               |                                  |
|         |                         | Mn <sup>2+</sup>                           | 570                          | -                     | 100                      | $\sim 10^{-2}$                  |                                  |
|         |                         | Fe <sup>3+</sup>                           | 700-740                      | -                     | 50                       | $\sim 10^{-3}$                  |                                  |
|         | Топаз                   | Tl <sup>+</sup>                            | 285                          | -                     | 80                       | $\sim 10^{-6}$                  |                                  |
|         |                         | F*   | 280                          | -                     | 100                      |                                 |                                  |
|         |                         | O*   | 350                          | -                     | 100                      | $\sim 10^{-5}$                  |                                  |
|         | Нефелин                 | Ti <sup>4+</sup>                           | 410                          | -                     | 25                       | $\sim 10^{-5}$                  |                                  |
|         |                         | O*   | 470                          | -                     | 100                      | $\sim 10^{-5}$                  |                                  |
| Корунд  | Cr <sup>3+</sup>        | 693  | 30                           | 30                    | $2,9 \cdot 10^{-3}$      |                                 |                                  |
| Si      | Кварц                   | O*- возбу-<br>ждения                       | 320-340<br>400               | -<br>-                | 10<br>85                 | $\sim 10^{-5}$                  |                                  |
|         |                         | различных<br>типов                         | 460-490<br>520-560           | -<br>-                | -<br>50                  |                                 |                                  |
|         |                         | Fe <sup>3+</sup>                           | 720-760                      | -                     | 15                       |                                 | $\sim 10^{-3}$                   |

| 1  | 2                                    | 3                                | 4        | 5   | 6   | 7                                  |
|----|--------------------------------------|----------------------------------|----------|-----|-----|------------------------------------|
| P  | Апатит                               | Ce <sup>3+</sup>                 | 360-410  | 40  | 95  | 4·10 <sup>-8</sup>                 |
|    |                                      | Eu <sup>2+</sup>                 | 460      | 60  | 30  | 6·10 <sup>-7</sup>                 |
|    |                                      | Nd <sup>3+</sup>                 | 860-920  |     |     | 10 <sup>-3</sup>                   |
|    |                                      | Mn <sup>2+</sup>                 | 580      | 50  | 90  | 1,5·10 <sup>-4</sup>               |
| Ca | Кальцит                              | Mn <sup>2+</sup>                 | 630      | 80  | 100 | 4·10 <sup>-2</sup>                 |
|    |                                      | Ангидрит                         | O*       | 370 | -   | 80                                 |
|    | Волластонит                          | Ce <sup>3+</sup>                 | 320, 340 | -   | 60  | 10 <sup>-8</sup>                   |
|    |                                      | Mn <sup>2+</sup>                 | 500      | -   | 50  | 10 <sup>-2</sup> ·10 <sup>-3</sup> |
|    |                                      | Mn <sup>2+</sup>                 | 580      | -   | 30  | 10 <sup>-2</sup>                   |
|    |                                      | Fe <sup>3+</sup>                 | 700      | -   | 30  | 10 <sup>-3</sup>                   |
| Zn | Виллемит                             | Mn <sup>2+</sup>                 | 525      | 100 | 100 | 8·10 <sup>-4</sup>                 |
| Sr | Стронцианит                          | Cd <sup>3+</sup>                 | 313      |     |     | 10 <sup>-3</sup>                   |
|    |                                      | Ce <sup>3+</sup>                 | 355, 375 | 70  | 70  | 10 <sup>-8</sup>                   |
|    | Целестин                             | O*                               | 350      | -   | 100 | ~ 10 <sup>-10</sup>                |
|    |                                      | Ce <sup>3+</sup>                 | 315, 330 | -   |     | ~ 10 <sup>-8</sup>                 |
| Ba | Барит и бари-тоцелестин              | O*                               | 350      | -   | 100 | ~ 10 <sup>-9</sup>                 |
|    |                                      | Eu <sup>2+</sup>                 | 380      | -   | 50  | 10 <sup>-6</sup>                   |
| Zr | Бадделеит                            | Ti <sup>4+</sup>                 | 500-520  | -   | 50  | ~ 10 <sup>-5</sup>                 |
|    |                                      | Циркон                           | He опр.  | 280 | -   | 50                                 |
|    | Циркон                               | O*                               | 360      | -   | 50  |                                    |
|    |                                      | He опр.                          | 560      | -   | 50  | 4·10 <sup>-5</sup>                 |
|    |                                      | He опр.                          | 620      | 95  | -   |                                    |
|    |                                      | Dy <sup>3+</sup>                 | 575      | 50  | 50  | ~ 10 <sup>-3</sup>                 |
| Cs | Поллуцит                             | Tl <sup>+</sup>                  | 300      | -   | 90  | ~ 10 <sup>-6</sup>                 |
|    |                                      | Fe <sup>3+</sup>                 | 700      | -   | 30  | ~ 10 <sup>-3</sup>                 |
| W  | Шеелит                               |                                  | 420-480  | 100 | 100 | 6·10 <sup>-6</sup>                 |
| Mo | Молибденит                           |                                  | 480-530  | 100 | 100 | 1,5·10 <sup>-5</sup>               |
| Hb | Церуссит                             | O*                               | 450      | -   | 80  |                                    |
|    |                                      | He опр.                          | 560      | 50  | -   |                                    |
|    | Англезит                             | O*                               | 360      | -   | 100 |                                    |
| U  | Карбонаты, фосфаты, арсенаты уранила | [UO <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> | 450-600  | 90  | 90  | (1-6)·10 <sup>-4</sup>             |

После снятия возбуждающего излучения наблюдается послесвечение, длительность которого определяется сложностью механизмов снятия активации. При этом спектр послесвечения может отличаться от спектра возбуждения. Для разного вида минералов различия в длительности послесвечения существенны. У флюорита длительность послесвечения - порядка 2 мкс, шеелита - 130 мкс, для алмазов она меняется от 1 до 10-15 мс, у карбонатов - от 20 до 100 мс. Затухание послесвечения минералов с простым внутрицентровым возбуждением описывается законом, близким к экспоненциальному:

$$I_t = I_0 e^{-t/\tau},$$

где  $I_0$ ,  $I_t$  - интенсивность люминесценции при возбуждении и спустя время  $t$  после снятия возбуждения,

$\tau$  - постоянная затухания.



При сложной рекомбинационной схеме возбуждения затухание описывается законом, близким к гиперболическому:

$$I_t = \frac{I_o}{(1 + \delta t)^p},$$

где  $\delta$  - постоянный коэффициент, а показатель  $1 < p < 2$ .

В спектроскопии [18] применяют следующие ориентировочные градации длительности послесвечения: кратковременное свечение - флюоресценция ( $10^{-4}$ - $10^{-6}$  с и менее), медленная флюоресценция ( $10^{-5}$ - $10^{-2}$  с), быстрая фосфоресценция ( $10^{-2}$ - 0,5 с) и длительное свечение – фосфоресценция (0,1-1 с и более). Используя различия в послесвечении, можно настроить процесс сепарации на определенный минерал, в частности на отбор алмазов.

Для регистрации световых потоков используются фотоэлектронные умножители (ФЭУ), имеющие низкий уровень темного тока  $10^{-9}$ ,  $10^{-10}$  А (табл. 3.4). Каждый тип ФЭУ имеет собственную область спектральной чувствительности. В коротковолновой части спектра используются ФЭУ с полупрозрачным сурьмяно-цезиевым или сурьмяно-натриево-калиево-цезиевым фотокатодом на кварцевом входном окне с областью 160(250)-600(800) нм, такие как ФЭУ-39,71,100,114. Для большинства спектрометрических ФЭУ характерна область спектральной чувствительности 300-600 нм с максимумом в области 340-440 нм. Фотометрические измерения в длинноволновой части спектра 300-850 нм ведутся ФЭУ с полупрозрачным сурьмяно-калиево-натриево-цезиевым фотокатодом типа ФЭУ-51,79,115,142.

Аппаратура и методы рентгенолюминесцентной сепарации разрабатываются НПП «Буревестник» с 1966г. По заказу объединения «Якуталмаз» разработано пять типов сепараторов, которые к настоящему времени прошли модернизацию. При первичном обогащении кимберлитов сепарация ведется в поточном режиме по люминесценции минералов в диапазоне длин волн 400-500 нм. Перерабатывается класс крупности -50+5 мм во влажном виде. Сокращение горнорудной массы на сепараторах типа ЛС-20-05М с поточной подачей материала производится более чем в 1000 раз. Производительность сепаратора до 100 т/час.

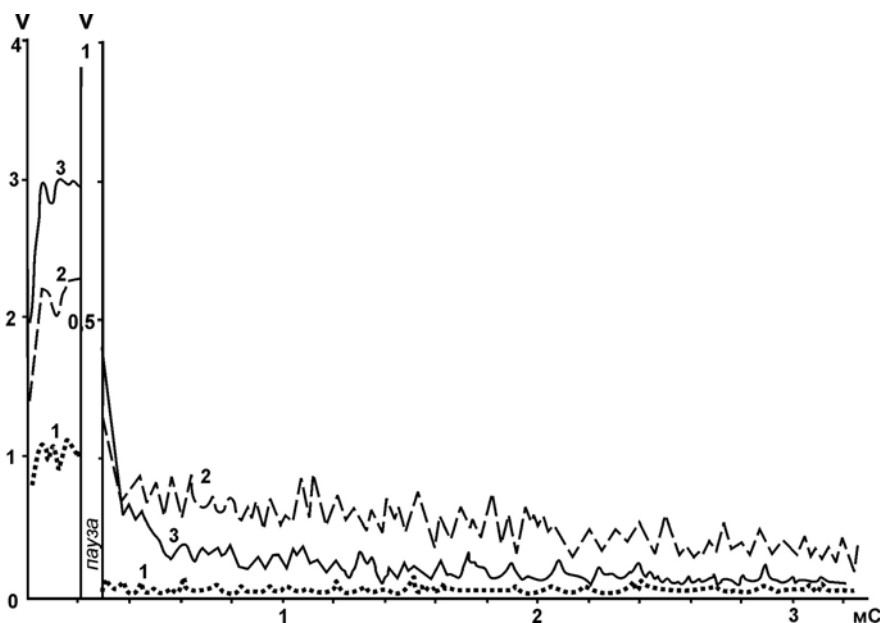
В доводочном сепараторе ЛС-ОД-50 производится отбор алмазов в режиме свободного падения по классам крупности -50 +2 мм. Сепаратор состоит из двух секций по два ручья в каждой. На участке траектории при скорости до 4 м/с куски облучаются потоком тормозного рентгеновского излучения с энергией до 30 КэВ трубки 5БХВ-6 в импульсном режиме с частотой 128 или 256 Гц и длительностью импульса 250 мкс. Люминесценция регистрируется фотоприемником с ФЭУ-85 или ФЭУ-100. В качестве признака разделения используют параметр, связанный с крутизной затухания послесвечения люминесценции, что позволяет отделять алмазы со временем послесвечения 1-15 мс от других люминесцирующих минералов (см. табл.3.3). Вид сигнала от некоторых люминесцирующих минералов на фоне ультрафиолетовой люминесценции воздуха показан на рис. 3.11. Выбором длительности паузы исключается регистрация минералов с коротким послесвечением. Минералы с длительностью послесвечения в пределах 1-100 мс селективируются по крутизне затухания при измерении отношения быстрой составляющей к медленной. Производительность сепаратора от 1 до 2,5 т/час. Фирмой ООО"Эгонт" изготавливается конкурирующий вариант сепаратора для сухой доводки алмазосодержащих продуктов крупностью -20 + 0,5 мм типа РЛС-Д-20 с производительностью 0,5 – 0,025 т/час.

**Фотоэлектронные умножители, применяемые для регистрации рентгеновской люминесценции (основные параметры)**

| Тип | Материал фотокаатода | Область спектральной чувствительности |              | Темновой ток при ан/ч 100А/лм, А | Максимальная анодная чувствительность, А/лм | Ø фотокаатода, мм | Габариты, мм |       |
|-----|----------------------|---------------------------------------|--------------|----------------------------------|---|-------------------|--------------|-------|
|     |                      | нм                                    | максимум, нм |                                  |   |                   | Ø            | длина |
| 39А | SbCs                 | 160-600                               | 380-420      | $4 \cdot 10^{-8}$                | 1000  | 34                | 49           | 158   |
| 51  | SbNaKCs              | 300-820                               | 400-440      | $4 \cdot 10^{-8}$                | 1000  | 25                | 34           | 110   |
| 71  | SbCs                 | 160-600                               | 420-460      | $1 \cdot 10^{-8}$                | 1000  | 16                | 31           | 107   |
| 79  | SbNaKCs              | 300-820                               | 400-440      | $2 \cdot 10^{-9}$                | 1000  | 6                 | 48           | 175   |
| 85  | SbCs                 | 300-600                               | 340-440      | $2 \cdot 10^{-8}$                | 100   | 25                | 30           | 107   |
| 86  | SbCs                 | 300-600                               | 380-490      | $7 \cdot 10^{-9}$                |   | 10                | 20           | 87    |
| 97  | SbCs                 | 250-650                               | 360-460      | $8 \cdot 10^{-8}$                |   | 40                | 52           | 120   |
| 100 | SbNaKCs              | 170-830                               | 400-500      | $6 \cdot 10^{-9}$                | 1000  | 16                | 34           | 115   |
| 106 | OAgCs                | 170-830                               | 400-440      | $2 \cdot 10^{-9}$                |   | 6                 | 50           | 155   |
| 112 | OAgCs                | 250-1110                              | 650-850      | $1 \cdot 10^{-7}$                | 1800  | 6                 | 22           | 90    |
| 114 | SbNaKCs              | 250-850                               |              | $2 \cdot 10^{-9}$                | 1800  | 10                | 22           | 90    |
| 115 | SbNaKCs              | 360-850                               | 400-440      | $2 \cdot 10^{-9}$                | 30  | 25                | 30           | 90    |
| 127 | SbCs                 | 305-624                               | 305-624      |                                  | 700   | 7                 | 28           | 97    |
| 130 | SbKCs                | 200-650                               | 400-420      |                                  | 1900  | 25                | 30           | 105   |
| 138 | TeCs                 | 250-300                               | 250-300      | $2 \cdot 10^{-8}$                | 1900  | 4                 | 27           | 80    |
| 140 | SbKCs                | 250-900                               | 400-420      | $2 \cdot 10^{-9}$                | 1500  | 25                | 30           | 105   |
| 142 | TeCs                 | 112-400                               | 230-280      | $3 \cdot 10^{-9}$                |   | 10                | 22           | 95    |
| 175 | SbKCs                | 250-650                               |              |                                  | 1800  | 10                | 22           | 67    |

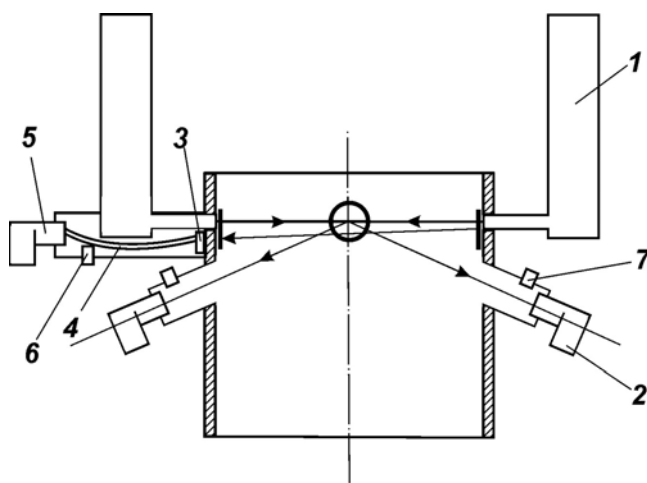
Применительно к задаче рентгенолюминесцентной сепарации широкого круга люминесцирующих минералов НПП "Буревестник" в 1981г. выпускал опытные образцы унифицированных камер рентгенолюминесцентных (КРЛ) с типовой стойкой (САУ) и высоковольтным источником питания (ВИП). Камеры имели три модификации на разную крупность обрабатываемого материала: 150+10 мм КРЛ-1, - 200+50 мм КРЛ-2 и -100+25 мм КРЛ-3 с производительностью соответственно до 15, 50, 20 т/час. Принципиальная схема измерительной камеры показана на рис. 3.12. Куски в свободном падении облучаются и осматриваются с двух сторон. Фотоприемники комплектуются набором светофильтров. Для учета размеров куса третий фотоприемник фиксирует тень от куса на экране. Нормированный сигнал соответ-

ствует удельной люминесценции куска и сравнивается с порогом разделения. Камеры предназначались для сепарации шеелитовых, флюоритовых, сподуменовых и других руд. Результаты испытаний на флюоритовых рудах показали возможность выделения 50% отвалных хвостов при извлечении в концентрат до 95% CaF [14].



**Рис. 3.11. Форма сигналов с фотоприемника рентгенолюминесцентного сепаратора ЛС-ОД-50 в периодах импульсного возбуждения и послесвечения.**

1 – люминесценция воздуха; 2 – плагиоклаза; 3 – микроклина.



**Рис. 3.12. Схема измерительной камеры КРЛ-2.**

1 – рентгеновские трубки с коллиматорами; 2 – фотоприемники люминесценции;  
3- люминесцентный экран; 4 – световоды; 5 – фотоприемник тени;  
6-7 – датчики контрольного светового сигнала.

В области технологии обогащения пегматитового полевошпатового сырья фирмой ООО "Эгонт" разработаны и внедрены сепараторы типа ЛСМ-50, перерабатывающие куски крупностью  $-50+10$  мм с производительностью до 10 т/час. В сепараторе применена современная система выделения сигналов на фоне шумов, что позволило снизить мощность рентгеновских излучателей на два порядка. Трубка 5БХВ-6 с анодным напряжением до 30 кВ и током до 3мА потребляет мощность не более 130 Вт и не требует водяного охлаждения. Соответственно заметно уменьшились габариты и упростилась конструкция сепаратора. Сепаратор состоит из двух секций по четыре канала в каждой. В каждом измерительном канале измерения ведутся двумя ФЭУ с фильтрами СС8 и ЖС12. Сигнал на отсечку подается при совпадении превышения над порогами двух признаков разделения: амплитуды сигнала люминесценции с фильтром СС8 и отношения амплитуд сигналов с фильтрами СС8/ЖС12 [53]. В результате применения указанного алгоритма выделяется микроклин, а плагиоклаз и другие минералы направляются в хвосты. Подбором режима сепарации можно повышать качество микроклина по величине калиевого модуля  $K_2O/Na_2O$  до заданного уровня [24].

### 3.3.5. Нейтронные методы сепарации

Из богатого арсенала нейтронных методов в производственных масштабах применялся только фотонейтронный метод сепарации руд бериллия [16]. ВНИИХ-Том были разработаны сепараторы ленточного типа РМБЛ-100 и РМБЛ-300 соответственно на классы крупности  $-75 + 25$  и  $-200 + 75$  мм. Производительность первого 2-6 т/час, второго – 10-15 т/час. В сепараторах куски руды активировались гамма-излучением источников  $^{124}Sb$  активностью по 2 Ки. Регистрация фотонейтронов велась сцинтилляционным детектором на основе светосостава Т-2  $\varnothing$  170 мм или гелиевым счетчиком СИМ-17. Предел обнаружения ВеО в кусках составлял от 0,05 до 0,1% в зависимости от класса крупности. Выход хвостов сепарации оказывался на уровне 25 - 40% от исходной руды или 50-80% - от сепарируемых классов. С применением ускорителей электронов возможности метода расширяются, поскольку порог реакции ( $\gamma, n$ ) для цветных и редких металлов ниже 11-13 МэВ, в то время как для породообразующих он выше. Исследования в этом направлении, к сожалению, не вышли за рамки экспериментов.

По нейтронно-активационным методам сепарации проведены исследования теоретического и экспериментального плана [41]. Данные о промышленном использовании в литературе не встречаются. Очевидны трудности технической реализации, особенно в связи с решением проблем радиационной безопасности.

Нейтронно-абсорбционный метод перспективен для руд, отличающихся аномально высокими сечениями макроскопического поглощения нейтронов (см. табл. 2.7). К таковым относятся борные, редкоземельные, литиевые руды и др. На практике метод применялся для сепарации борных руд. Бор встречается в руде в концентрациях до 40-50%. Начало разработок с последующим внедрением метода было положено ВИМСом при создании сепаратора ВИМС-70 [21]. К настоящему времени КФ "МЕХАНОБР" разработаны ленточные сепараторы типа "Борат" (см. табл. 3.2), на классы крупности  $-200 + 25(50)$  мм, имеющие до шести каналов с общей производительностью до 200 т/час. Излучателями служат источники быстрых нейтронов типа ИБН7, ИБН11 с парафином в качестве замедлителя. Детекторы – сцинтилляционные счетчики на основе люминофоров Т2 и Т3. В качестве материалов защиты используются вода или полиэтиленовые блоки. Сепарация наиболее эффективна на датолитовых и

данбуритовых рудах силикатного типа, отличающихся от боратов крепостью и соответственно более высоким выходом машинных классов. Коэффициент обогащения для разных типов руд составлял от 3,2 до 4. Эффективность выделения отвальных хвостов 0,85-0,95. Включение предварительного обогащения в технологическую схему способствовало повышению извлечения в операции флотации на 10-12%, что не только компенсировало потери в хвостах сепарации, но и обеспечивало прирост сквозного извлечения более чем на 5% [22].

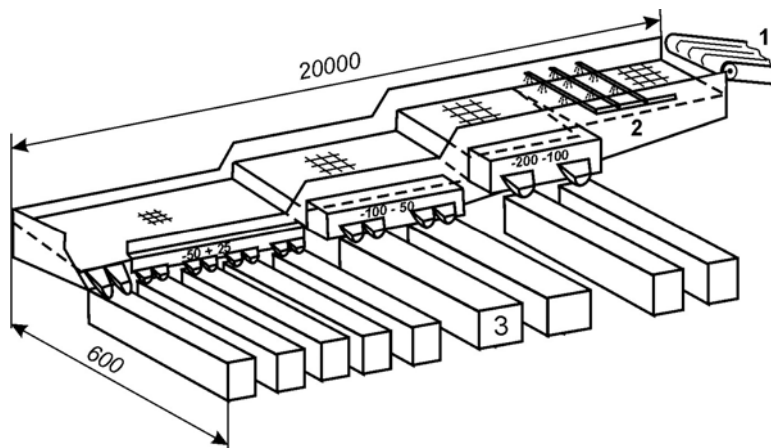
### *3.3.6. Комбинированные методы сепарации*

Обогащение методами сепарации часто требует использования двух методов последовательно. Например, после обогащения марганцевых руд рентгенорадиометрическим методом для удаления вредной примеси фосфора требуется рентгенолюминесцентная сепарация концентрата с удалением кусков, содержащих апатит. Общее в конструкции сепараторов и физике возбуждения и регистрации этих методов делает принципиально возможным построения сепараторов, реализующих оба способа измерения. Макет, разработанный в ВИМСе на базе промышленного сепаратора ЛС-ОД-50, показал работоспособность такой комбинации. В настоящее время НПП "Буревестник" осуществляет разработку трехпродуктового комбинированного люминесцентно-рентгенорадиометрического сепаратора.

С комбинацией методов измерения выполнены разработки сепараторов для камнесамоцветного сырья фирмой ООО "Эгонт". В сепараторе ЛСЛ-20 реализована возможность проводить сепарацию либо рентгенолюминесцентным, либо фотолюминесцентным методами. По траектории свободного падения куски могут облучаться как рентгеновской трубкой с регистрацией рентгеновской люминесценции двумя фотоприемниками со светофильтрами, так и источником ультрафиолетовых лучей с регистрацией фотолюминесценции ФЭУ-100. Предусмотрено изменение длительности импульсного возбуждения от 1 до 30 мс. При обработке используется метод спектральных отношений с регистрацией люминесценции в двух спектральных областях.

Наиболее перспективно комбинирование методов сепарации в процессе измерений кускового материала на ленте транспортера. Такое направление разрабатывается ВНИИХТом. Оно реализовано в рудосортировочном комплексе (РСК), в основу которого легли принципиальные и конструктивные решения, предложенные Э.Н.Пашенко (ВИМС) по результатам его работ в СГАО "Висмут" [40]. РСК - комплекс модульного типа, объединяющий рудоподготовку (промывку и грохочение с разделением на классы) и сепарационные агрегаты. Принципы компоновки показаны на рис. 3.13 [36]. Из модулей собирается РОФ любой производительности. Завершена разработка передвижного (сборно-разборного) рудосепарационного комплекса, включающего вибрационный грохот-конвейер, перегрузочно-формирующие устройства для прямого и бокового расположения сепараторов относительно грохота и два сепаратора, оснащенных радиометром «Орех». В качестве детекторов используются сцинтилляционные счетчики NaI(Tl) Ø 40 и 63 мм, пропорциональные счетчики СИ-13Р различного наполнения и ФЭУ-67 с оптической системой. Сепараторы на класс -200+100 мм одноручьевые, на классы -100+50 и -50+25 мм - двухручевые. Принцип разделения – отсекание с ленты транспортера пневмо- или водяными клапанами. Последовательное расположение пар, измерительное устройство-отсекатель вдоль ленты транспортера - позволяет производить многопродуктовую сепарацию одним или разными методами. Преду-

смотрена сепарация комплексных руд гамма-, рентгенорадиометрическим, рентгенолюминесцентным, фотометрическим и радиорезонансным методами по нескольким признакам разделения с выделением до 3-4 продуктов, в том числе породы.



**Рис. 3.13.** Схема действия рудосепарационного комплекса (РСК).

1 – подающий транспортер, 2- конвейеры-грохоты,  
3 – ленточные сепараторы на различные классы крупности.

Аналогичного типа сепараторы разрабатываются и изготавливаются ЗАО "Интегра", Москва. В сепараторах типа РРС-200, РРС-100, РРС-50, предназначенных для классов крупности  $-200 + 100$ ,  $-100 + 50$  и  $-50 + 25$  мм реализованы рентгенорадиометрический и фотометрический методы сепарации. Их производительность в зависимости от класса крупности от 85 до 30 т в час. Сепараторы работают на золоторудных месторождениях Кок-Потас, Мурунтау и на свинцовоцинковом месторождении Уч-Кулаг Алмалыкской ГМК.

В зависимости от поставленных задач следует выделять два вида комплексирования методов и признаков разделения: 1) многопараметровое последовательное разделение, 2) многомерное с использованием функциональных связей внутри многокомпонентной среды [17], что должно найти свое отражение в последующих разработках методов сепарации и конструкциях аппаратов.

В заключение можно сделать следующие выводы:

1. Покусковое обогащение (сепарация), базирующееся на инструментальной оценке качества руды ядерно-физическими методами, дает возможность получать как конечный концентрат, так и продукт предварительного обогащения заданного качества для последующего глубокого обогащения.

2. Эффективность процесса покусковой сепарации обеспечивается ещё на стадии отбойки руды выбором способа отбойки и паспорта буровзрывных работ, позволяющих получить максимальный выход кусков машинных классов ( $-300+20$  мм). Присоединение к концентрату отсева (класса  $-20$  мм) во избежание потерь металла приводит к снижению его качества.

3. Организация производства покусковой сепарации на радиометрических обогатительных фабриках и радиометрических комплексах (РОФ и РСК) связана с капитальными затратами на строительство и закупкой дорогостоящего оборудования. Соответственно планируемые объемы переработки руды должны быть оптимальны с технологических позиций и экономически оправданы.

## **Глава 4. Непрерывный контроль качества в технологических процессах глубокого обогащения и гидрометаллургии**

На обогатительных фабриках и металлургических заводах ядерно-физические методы контроля качества находят свое применение в пунктах непрерывного контроля рудопотоков, пульпы и технологических растворов. Непрерывный контроль качества исходного сырья позволяет отказаться от трудоемких процессов входного валового опробования, одновременно упрощая и автоматизируя систему учета и взаиморасчетов с поставщиками. На разных этапах технологического процесса контроль качества дает возможность поддерживать заданный состав шихты и регулировать ход процессов. При непрерывном экспресс-анализе пульпы и растворов ядерно-физические методы контроля могут конкурировать с системами автоматического опробования, с такими, как например комплекс "Контур" АО Уралавтоматик-Инженеринг. Преимущества состоят в простоте исполнения и низкой стоимости. Однако, судя по литературным данным, системных разработок в направлении развития и внедрения непрерывных методов ядерно-физического контроля качества технологических процессов обогащения и металлургии не проводилось. Опыт и результаты некоторых отдельных разработок рассматриваются ниже.

### **4.1. Контроль рудных потоков на конвейерах**

Автоматический контроль потоков руды на конвейерах широко используется на урановых обогатительных фабриках с применением гамма-метода на транспортерных РКС. Необходимая производительность обеспечивается при скорости перемещения от 1 м/с с нагрузкой порядка 40 кг на 1 м ленты. В зависимости от формы рудного потока блоки детектирования размещаются сбоку, над или под лентой. Радиометры РКС-Т типа АРКУ используют сцинтилляционные детекторы NaJ(Tl)  $\varnothing 40 \times 40$  мм или  $\varnothing 63 \times 63$  мм с чувствительностью соответственно 3 и 13 имп/с на мкр/час [13]. Как правило, установки РКС-Т комплектуются двумя радиометрами (основным и запасным) и транспортерными весами типа УВК-01Д. При постоянной геометрии измерения доза регистрируемого гамма-излучения связана линейной зависимостью с количеством равновесного урана. Соответственно чаще всего используется интегральный режим измерений, для которого характерны грубые ошибки, связанные с остановками конвейера или сбоями по загрузке руды. Применение режима квантования по времени с регистрацией перерывов слоя руды и скорости перемещения позволяет их исключить. Пересчетный коэффициент уточняется данными валового опробования контрольных партий руды с учетом фона, измеренного на ленте с неактивной породой. Величина относительной погрешности определения равновесного урана в партии руды составляет 3-5%. В отличие от экспресс-анализа руды в транспортной емкости доля погрешности представительности в суммарной погрешности невелика. Для разделения руды по качеству в НПК "АиМ" разработана установка "Лопарит-Ш"[4] с производительностью 80-500 т/час. Возможности сортировки на ленте транспортера определяются порционной контрастностью, которая в большинстве случаев не наблюдается.

В [39] сообщается об опыте длительного использования радиометрической установки для контроля  $P_2O_5$  в фосфоритовой руде по естественному гамма-излучению на ленте транспортера фабрики рудника Аксай. Загрузка ленты состав-

ляла 100 кг на 1 м. Измерения выполнялись двумя детекторами NaJ(Tl)  $\varnothing$  57x70 мм, располагаемыми под лентой. При скорости ленты 0,1 м/с и времени осреднения 1 час погрешность определения оценивалась в 0,8% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Аналогичная точность дается авторами и для контроля пульпы.

Установка непрерывного гамма-гамма-опробования железорудного концентрата, разработанная НПО "Рудгеофизика" [32], включала двухлучевой зонд с двумя источниками <sup>241</sup>Am активностью по 1,5·10<sup>4</sup> Бк и сцинтиллятор NaJ(Tl)  $\varnothing$  63x63 мм. Интегральная нагрузка спектрометра составляла до 30·10<sup>3</sup> имп/с. Чувствительность измерений характеризуется приращением 1,7% скорости счета на 1%Fe при среднем содержании 65% Fe. Указывается, что с изменением расстояния до поверхности концентрата на 6 см интенсивность гамма-излучения меняется на 1%.

Рентгенорадиометрический экспресс-анализ нерадиоактивных руд на транспортерной ленте может выполняться с типовой аппаратурой РКС. Для руд простого состава используется вариант измерения с пропорциональным счетчиком СРПО-309 и двумя излучателями ПРАМ. Для руд сложного состава применяется датчик на базе ППД и радионуклидных источников. Реализуется "щелевая геометрия" с расстоянием до руды 100 – 300 мм. Режим работы может быть двух видов: с заданной массой порции (по фиксированному времени измерения) или по превышению порогового значения содержания. Первый режим используется для контроля рудных потоков, второй - для сортировки. Пределы обнаружения и точность экспресс-анализа в значительно меньшей степени зависят от погрешности представительности. Основную роль играют погрешности, связанные с геологическими особенностями руды (структурой, вещественным составом и др.). На Иршанском обогатительном комбинате [19] контроль и управление шихтой ильменитового концентрата осуществлялись рентгенорадиометрической установкой "Поток-1". При ширине исследуемой полосы 5 см (использовался датчик опробования БВДП) и скорости ленты 2 м/с результаты экспресс-анализа за время измерения 10 мин. отличаются от данных анализов параллельных проб ОТК фабрики, как правило, не более чем на 1% абс. Отмечается, что непрерывность экспресс-анализа позволяет оперативно и правильно вести шихтовку.

Применение нейтронно-активационного метода опробования апатитовых руд на конвейерной ленте нашло отражение в [8]. Использовалась реакция <sup>19</sup>F(n, $\alpha$ )<sup>16</sup>N (E <sub>$\gamma$</sub> =6,14 и 7.11 мэВ T<sub>1/2</sub> =7.35с). Руду на ленте облучали PoBe источником нейтронов активностью 10 Ки, который располагался над поверхностью руды в центре защитного бор-парафинового бака. Для снижения фона на пути в 2,5 м между излучателем и детектором лента делала перегиб, а все пространство заполнялось бор-парафиновыми блоками. Лента транспортера двигалась со скоростью 0,25 м/с. Детектор NaJ(Tl)  $\varnothing$ 100x100 мм размещался в свинцовом экране толщиной 100 мм. Измеряли разность интенсивностей в энергетических диапазонах спектра 5-7 мэВ и 4-5 мэВ (рис. 4.1). Величина наведенной активности на концентрате 18% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> составляла 1,1 имп/с при фоне 0,6 имп/с. По данным авторов, при измерениях с временем экспозиции 1 час расхождения с химическим анализом контрольных партий составили в среднем 0,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



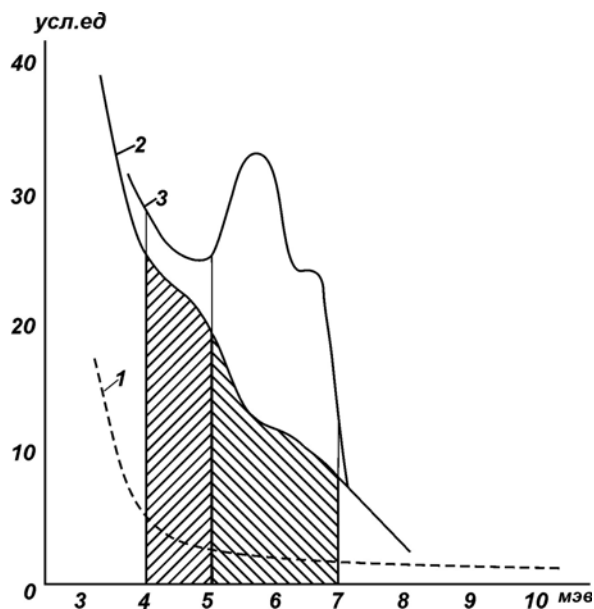


Рис. 4.1. Аппаратурные спектры фона и наведенной активности  $^{16}\text{N}$ .

1 – космический фон; 2 – фон радиационного захвата нейтронов;  
3 – суммарное излучение фона и азота-16.

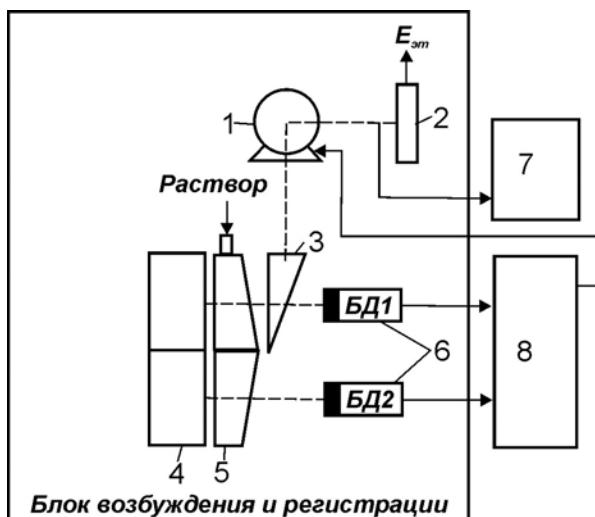
Заштрихованы – энергетические интервалы измерения.

#### 4.2. Непрерывный контроль пульпы и технологических растворов

На обогатительных фабриках ряда предприятий институтами СНИИП и ВНИИРТ проводились работы по контролю качества пульпы на опытных установках. ВНИИРТом был разработан рентгенорадиометрический анализатор РАТ-МП1 с погружным датчиком на основе ППД. Датчик размещался в специально подготовленных зонах, где пульпа перемешивается без расслоения и обеспечивается достаточная представительность измерений. Испытания проводились на Учалинском ГОКе на пульпе флотационной установки. Содержание в твердой фазе пульпы составляло по Zn 5%, Cu - 2%, Fe - 30-40%. Погружной датчик включал блок детектора БДРК-3/2-100 и два источника  $^{238}\text{Pu}$  активностью по 3,7 ГБк. Плотность пульпы определялась по интенсивности рассеянного излучения. Время измерения 10 мин. Содержание Cu и Zn получалось в результате решения сложной системы уравнений. Опытная эксплуатация показала отсутствие значимых систематических расхождений с анализом проб. Точность единичных измерений оценена авторами 5-8% отн. [25].

Для контроля олова в растворах экстракции (концентрации выше 200 мг/л) СНИИПом [10] разработан простой рентгенорадиометрический концентратомер непрерывного действия. В основу положен абсорбционный метод с измерением ослабления двух линий, энергия которых выше и ниже К-скачка поглощения олова 29,19 кэВ. Два блока возбуждения с источниками  $^{241}\text{Am}$  и промежуточными мишенями из Cs (К-линия 30,97 кэВ) и J (К-линия 28,61 кэВ) направляли потоки рентгеновского излучения мишеней через проточную кювету с раствором (рис. 4.2). Прошедшее через раствор излучение регистрировалось сцинтилляционными

блоками детектирования. Кювета имеет форму разностороннего треугольника, что обеспечивает одинаковое ослабление линий при отсутствии олова в растворах. Использовался компенсационный способ регистрации. Разбаланс интенсивностей при наличии олова компенсировался введением клина, перемещаемого до наступления условия равенства интенсивностей реверсивным двигателем. Угол поворота двигателя преобразовывался в напряжение, которое выводилось на электронный потенциометр, отградуированный в % концентрации олова. Нелинейность шкалы выдерживалась в пределах 5%. Суммарная погрешность измерения не превышала 2,5%. Предел обнаружения олова в растворе 80 мг/л. Прибор использовался в производственном цикле пилотной пиromеталлургической установки.



**Рис. 4.2. Структурная схема концентромера олова непрерывного действия.**

1 – реверсивный двигатель; 2- регулировочный потенциометр; 3 – клин-поглотитель; 4 – блоки возбуждения; 5 – проточная кювета; 6 – блоки детектирования; 7 – электронный потенциометр-самописец; 8 – схема сравнения сигналов.

Оценивая качество и количество публикаций, можно сделать следующие выводы:

1. На обогатительных фабриках и металлургических заводах, где традиционно сильны позиции аналитических служб, методы непрерывного контроля качества широкого распространения не получили.

2. Областью применения приборов непрерывного контроля на базе ядерно-физических методов являются локальные устройства автоматического управления ходом технологических процессов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современная ядерная геофизика располагает арсеналом совершенных методов, приборов и оборудования, при помощи которых можно всесторонне исследовать земные недра, точно оценивать многообразные физические и химические свойства горных пород.

Диапазон задач, решаемых ядерно-физическими методами с помощью современных приборов, весьма широк – от регионального исследования земной поверхности с помощью приборов, установленных на спутниках, до детального изучения разреза земной коры при помощи аппаратуры, опускаемой в скважины.

Важная роль в комплексе исследований минерального сырья отводится аналитическим работам. При поисках, разведке и эксплуатации месторождений полезных ископаемых отбирают большое количество горных пород и руд, в которых необходимо устанавливать содержание тех или иных элементов. Геологические пробы – весьма сложный объект для анализа элементного (химического) состава. Практику интересует сегодня около 70 элементов периодической системы элементов Д. И. Менделеева, присутствующих в отбираемых пробах в весьма широком диапазоне концентраций: от десятиллионных долей процента до десятков процентов. Навески проб, представляемых для анализа, варьируют от долей миллиграмма (отдельные зерна минералов) до десятков килограммов (представительные технологические пробы).

Состав анализируемого материала чрезвычайно разнообразен, часто с экзотическими сочетаниями определяемых и мешающих определению элементов. Для полноты картины уместно отметить и такие особенности геологоразведочных работ как отдаленность объектов исследования от лабораторной базы, сезонность работ, необходимая оперативность, например, при проходе горных выработок, изучение разреза скважин и т. п.

Все это создает большие дополнительные трудности, преодоление которых немислимо без применения широкого комплекса аналитических методов, в том числе ядерно-физических методов анализа.

По условиям применения ядерно-физические методы можно разделить на две группы:

1. Методы, нуждающиеся для своей реализации в стационарном оборудовании (атомные реакторы, ускорители заряженных частиц и т. п.) в специально оснащенных помещениях, приспособленных и для проведения радиохимических исследований.

2. Методы с компактным аппаратурным оформлением, не требующие специально оборудованных помещений, рассчитанные на применение в условиях любой, в том числе и полевой, лаборатории.

К первой группе методов относят нейтронный активационный анализ с применением реакторов, гамма-активационный анализ с применением микротронов, линейных ускорителей электронов и некоторые другие методы.

Важное преимущество методов этой группы – высокая чувствительность, часто недостижимая другими методами анализа, возможность одновременного определения нескольких элементов из одной навески пробы и др.

Вторая группа включает методы, основанные на применении компактных источников ионизирующих излучений и анализирующей аппаратуры.

К этой группе относятся: а) радиометрический и рентгенорадиометрический методы анализа, б) методы, основанные на рассеянии или поглощении различных видов ионизирующих излучений, фотонно-нейтронный и активационный методы с применением ампулированных источников и т. п.

Основные преимущества методов второй группы – высокая экспрессность и большая производительность, мобильность и надежность анализирующей аппаратуры, простота выполнения анализа, возможность его проведения в непосредственной близости от объекта геологоразведочных работ.

Если применение методов анализа первой группы целесообразно в тех случаях, когда поставленная аналитическая задача не решается или решается сложно другими, более доступными и простыми методами анализа, то применение ядерно-физических методов второй группы, как правило, оправдывается во всех случаях, когда данный метод может быть привлечен для решения поставленной задачи, даже если эта задача решается другими практикуемыми методами анализа.

В сводной таблице (см. приложение 1) показаны возможности отдельных ядерно-физических методов анализа. Видно, что при помощи этих методов можно определить подавляющее большинство интересующих практику элементов. Многообразие и непрерывно возрастающая сложность аналитических задач диктуют настоятельную необходимость в рациональном комплексировании существующих методов элементного анализа. Было бы глубоко ошибочным противопоставлять методы друг другу вместо целесообразного дополнения одного метода другими методами анализа.

Ясно, например, что физические методы анализа превосходят химические по экспрессности и производительности определений. Известно, однако, что физические методы, как правило, основаны на относительном способе измерений, при котором содержание определяемого элемента в пробе сравнивается с содержанием этого же элемента в стандартном препарате.

Различные физические методы применяют для разных концентраций определяемых элементов. Например, эмиссионный спектральный анализ дает хорошие результаты при определении сравнительно низких концентраций элементов: начиная с их содержания в 0,1 – 1 % для получения достаточной точности анализа приходится разубоживать пробы. В этом диапазоне концентраций предпочтение следует отдать рентгеноспектральному методу анализа.

Спектральный и рентгеноспектральный методы применяют в условиях стационарных лабораторий, в то время как, например, рентгенорадиометрический метод позволяет оперативно решать многие аналитические задачи непосредственно на объектах проведения геологоразведочных работ, а также в процессе добычи и переработки минерального сырья.

При анализе горных пород и руд ядерно-физическими методами целесообразно использовать комплекс методов. Это позволяет существенно расширить диапазон концентрации определяемых элементов и решать многообразные аналитические задачи с минимальными затратами средств, сил и времени.

Важная задача комплексирования ядерно-физических методов – повышение точности определений за счет уменьшения влияния вещественного состава исследуемых проб. Для разных методов анализа характерны различные мешающие элементы, поэтому в зависимости от состава исследуемых проб целесообразно применять тот или иной метод анализа. Сочетание различных ядерно-физических методов дает возможность определять в исследуемой пробе содержание как анализи-

руемого, так и мешающего элементов для последующего внесения поправок в результаты анализа. Так, например, при рентгенорадиометрическом определении некоторых элементов середины периодической системы элементов Д. И. Менделеева по К-серии характеристического излучения мешающими оказываются радионуклиды, излучение L-серии которых попадает в окно анализатора, определению Nb мешает присутствие Th, определению Y – наличие в пробах U и т.д. Содержание радионуклидов в таких пробах можно легко оценивать радиометрическими методами, применяя практически ту же анализирующую аппаратуру, что и для рентгенорадиометрического анализа. При использовании методов анализа, основанных на испускании нейтронов ядрами анализируемых элементов (фотонно-нейтронный метод анализа), мешающее влияние оказывают элементы, ядра которых сильно поглощают нейтроны, однако определение содержания таких элементов в пробах просто и быстро осуществляется нейтронно-абсорбционным методом анализа.

Многообразны возможности ядерно-физических методов для изучения пространственного распределения того или иного элемента в горной породе; существующие методы  $\alpha$ - и f-радиографии позволяют исследовать распределение ряда элементов в образце. Важными достоинствами ряда ядерно-физических методов, в частности радиометрического и рентгенорадиометрического, является экспрессность определений и дистанционность измерений. Это предопределяет их применение при добыче и обогащении руд и контроле процессов технологической переработки минерального сырья. Широкое внедрение ядерно-физических методов в практику – важное направление технического прогресса.

## Литература

1. Арцыбашев В.А. Ядерно-геофизическая разведка / М.:1980. Атомиздат, 326 с.
2. Балдин С.А., Егиазаров Б.Г., Миронов И.И. Покусковая промышленная сепарация оловянных руд в свободном падении // Вопросы атомной науки и техники, сер. Ядерное приборостроение, 1983, вып. 1 (53). С. 14-17.
3. Варварица В.П., Кривицкий Е.П., Мамиконян С.В. и др. Промышленное использование комплекса гамма-установок для опробования добытой рудной массы // Вопросы атомной науки и техники, сер. Радиационная техника, 1983, вып. 1 (25) С. 89-93.
4. Витько А.П. Разработка и эксплуатация рудосортировочного оборудования и аппаратуры // Атомная энергетика и промышленность Украины, 2001, № ¾. С. 26 –28.
5. Гамма-методы в рудной геологии (под ред. А.П.Очкура) / Л.:Недра, 1976. 407 с.
6. Горев А.В., Суворов А.Д. Молчанова В.А. и др. Фотонейтронное опробование бериллиевых руд в естественном залегании / Л.: ВИРГ, 1971,73 с.
7. Горобец Б.С., Вальщиков А.В., Литвинцев Э.Г. Методические особенности люминесцентного обогащения руд // Обогащение руд, 1987, №3. С. 12-16.
8. Дворченский Ф.И., Кошелев И.П., Халдеев О.Д. и др. Активационный метод непрерывного опробования апатитовых руд на ленте конвейера - Сб. Ядерно-геофизические поиски рудных месторождений / Алма-Ата: «Казахстан», 1971. С. 24-27.
9. Денисов Г.А., Леман Е.П., Томский И.В., Пикунова Т.Ю. Геотехнологическая интерпретация рентгенорадиометрического опробования руд. МЕХАНОБР, С-Пб.: 2002.
10. Егиазаров Б.Г. Комплекс аппаратуры для экспресс-анализа и сортировки олово-содержащего минерального сырья // Вопросы атомной науки и техники, сер. Ядерное приборостроение, 1980, вып. 1(42). С. 57-72.
11. Зарубин А.П., Жуйко Ю.П. Возможности применения гамма-гамма-метода при опробовании отбитой рудной массы - Сб. Ядерно-геофизические поиски рудных месторождений / Алма-Ата: «Казахстан», 1971 г. С. 82-85.
12. Захаров Е.А., Иванов И.Н., Касаткин В.А. и др. Крупнопорционная сортировка золотосодержащих руд на основе гамма-активационного анализа // Вопросы атомной науки и техники, сер. Радиационная техника, 1988, вып. 1. С. 35-37.
13. Зернов Л.В., Леринман В.С., Лучин И.А. Рудничная радиометрия. М.: Энергоатомиздат, 1991. 165 с.
14. Каган Б.С., Левитин А.И., Молодкин С.П. и др. Рентгенолюминесцентная аппаратура для покусковой сепарации минерального сырья // Обогащение руд, 1982, №4. С. 35-37.
15. Кирпищиков С.П., Старчик Л.П., Ширинянец С.А. Гамма-абсорбционный сепаратор эстафетного типа со встроенной микроэвм // Цветная металлургия, 1990, №7. С. 33-35.
16. Кошелев И.В., Пряничников Е.В. Экспресс-анализ и сортировка бериллиевых руд в вагонетках // Горный журнал, 1977, №10. С. 14-15.
17. Литвинцев Э.Г. Комплексование радиометрических методов при сепарации одно- и многокомпонентных руд // Обогащение руд, 1984, № 2. С. 15-17.
18. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / М.: Недра, 1975. 327 с.
19. Мейер В.А., Ваганов П.А. Основы ядерной геофизики / Л.: ЛГУ, 1985. 405 с.
20. Мейер В.А., Ваганов П.А., Пшеничный Г.А. Методы ядерной геофизики / Л.: ЛГУ, 1988. 371 с.
21. Мейер В.П., Иванюкович Г.А. Рентгенорадиометрические методы управления качеством руд / Л.: ЛГУ, 1989. 291 с.
22. Мокроусов В.А., Лилеев В.А. Радиометрическое обогащение нерадиоактивных руд / М.: Недра, 1979. 191с.
23. Методические указания № 83. Экспериментальная оценка радиометрической обогатимости руд при разведке месторождений горными выработками, НСОМТИ ВИМС, 1995. 32 с.

24. Новиков В.В., Писарьков С.А., Новиков С.В. Новая технология и оборудование для производства кварц-полевошпатовых концентратов // Обогащение руд, 1998, №5. С. 20-24.
25. Перевезенцев И.Ю., Светайло Ю.Н., Узолок А.Л. и др. Автоматический анализ технологических продуктов в процессе флотации медно-цинковых руд // Вопросы атомной науки и техники, сер. Радиационная техника, 1987, вып. 2(35). С. 22-26.
26. Подготовка минерального сырья к обогащению и переработке (под ред. В.И.Ревнивцева) / М.: Недра, 1987. 305 с.
27. Посик Л.Н., Кошелев И.В., Бовин В.П. Радиометрический экспресс-анализ добытых руд / М.: Атомиздат, 1960. 78 с.
28. Прокопчик В.И., Бушнов А.П., Бернадский К.Г. Применение нейтронно-активационного анализа для определения содержания флюорита в рудничных вагонетках // Атомная энергия, 1969, т.27, №2. С. 161-163.
29. Пухальский Л.Ч. Рудничная геофизика. М.: Энергоатомиздат, 1983. 120 с.
30. Ревнивцев В.И., Крапивский Е.И., Волков А.А. Применение нейтронных методов сортировки руд цветных и редких металлов // Обогащение руд, 1987, №2. С. 4-9.
31. Ревнивцев В.И., Рыбакова Т.Г., Леман Е.П. Рентгенорадиометрическое обогащение комплексных руд цветных и редких металлов / М.: Недра, 1990. 117 с.
32. Русинов М.Б., Перминов П.К., Хентковский Г.В. и др. Установка для непрерывного гамма-гамма-опробования железорудного концентрата и опыт ее применения на горно-обогатительном комбинате. Сб. Геофизическая аппаратура / Л.: ВИРГ-Рудгеофизика, 1981. С. 100-104.
33. Рябкин В.К. Крупнопорционная сортировка как ключевой процесс высокоэффективных технологий // Разведка и охрана недр, 1998, №11. С. 22-24.
34. Рябкин В.К. Рентгенорадиометрическое опробование руд // Цветная металлургия, 1989, №12. С. 53-55.
35. Рябкин В.К. Рентгенорадиометрический экспресс-анализ руды перед обогащением // Цветные металлы, 1988, №11. С. 93-95.
36. Рябкин В.К. Экспериментальная оценка обогатимости скарновых вольфрам-оловянных руд при порционной сортировке // Цветные металлы, 1990, №4. С. 90-92.
37. Сотниченко Н.И., Марчевская В.В., Беляков В.А. и др. Разработка методики ядерно-физического анализа для опробования и сортировки медно-никелевых руд комбината "Печенганикель" // Цветные металлы, 1993, №3. С. 59-61.
38. Справочник по обогащению руд. Подготовительные процессы / М.: Недра, 1982. С. 105.
39. Суярова О.В., Халдеев О.Д., Ильин М.Ф. и др. Радиометрическое опробование фосфоритов, Сб. Ядерно-геофизические поиски рудных месторождений / Алма-Ата: «Казахстан», 1971. С. 101-108.
40. Татарников А.П., Звонарев В.П., Николаев В.А. и др. Развитие методов автоматической покусковой сепарации полезных ископаемых // Цветные металлы, 1995, №8. С. 70-73.
41. Татарников А.П. Ядернофизические методы обогащения полезных ископаемых / М.: Атомиздат, 1974. 144 с.
42. Требования к изучению радиометрической обогатимости руд минерального сырья при разведке месторождений металлических и неметаллических полезных ископаемых. ГКЗ РФ, 1993. 25 с.
43. Федоров Ю.О., Кацер И.У., Корнев О.В., Короткевич В.А. и др. Опыт и практика рентгенорадиометрической сепарации руд // Изв. вузов. Горный журнал, 2005, №5. С. 21 – 36.
44. Филиппов Е.М., Вахтин Б.С., Новоселов А.В. Нейтрон-нейтронный и нейтрон-гамма-методы в рудной геофизике / Новосибирск: Наука, 1972. 487 с.
45. Хайкович И.М., Шашкин В.Л. Опробование радиоактивных руд по гамма-излучению / М.: Энергоатомиздат, 1982. 160 с.

46. Шилов А.И., Деда В.Ю., Максимов В.А. и др. Опробование и сортировка полиметаллических руд в движущихся горнотранспортных емкостях // Цветная металлургия, 1984, №4. С. 50-53.
47. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа горных пород / М.: Энергоиздат, 1982. 263 с.
48. Aitchison J., Brown J., The lognormal distribution. Cambridge University Press, 1957.
49. Lahtela M. Sipila H. Prekon-a new approach to reduced costs in stoping and concentrating, IFAC Automation in Mining, Mineral and Metal Processing, Helsinki, Finland, 1983.
50. А.с. № 489464 Ратников В.М., Рябкин В.К., Иванов О.П., Котлер Н.И. Способ гранулометрического анализа минералов, например касситерита, в рудах и продуктах их обогащения, 1975.
51. А.с. № 1155057 Ильин Б.А., Рябкин В.К. Способ рентгенорадиометрического опробования руд в процессе их добычи, 1985.
52. А.с. № 1187566 Варварица В.П., Ильин Б.А., Лаврентьев Ю.Д., Рябкин В.К. и др. Рентгенорадиометрический анализатор для полуколичественного экспресс-опробования руд, 1985.
53. А.с. №1572720 Калинин В.И., Литвинцев Э.Г., Лысов В.П. и др. Способ разделения минералов и устройство для его осуществления, 1990.



Возможности ядерно-физических методов анализа

| Метод анализа                                  | 2   | 3              | 4                                     | 5  | 6  | 7             | 8  | 9   |
|--|---|----------------|---------------------------------------|--|--|---------------|--|---|
| Определяемые                                   | Пределы обнаружения, %  | Масса пробы, г | Пределы обнаружения, %                | Погрешность определения, отн. %  | Производительность определений (количество определений за 6 ч) | Время анализа | Мешающие элементы  | Область применения  |
| <b>Радиометрический</b>                        |   |                |                                       |  |  |               |  |   |
| Спектрорадиометрический                        | U, Ra Th  | 0,1–200        | $n \cdot 10^{-5}$ эквиваленте урана   | 20–30 в интервале содержания до $10^{-3} \%$                               | 4–6  | 30–60 мин.    | Взаимное влияние   | Раздельное определение радиоактивных элементов в горных породах |
|  | K   | 0,1–200        | $n \cdot 10^{-2}$                     | 10–15 в интервале до $10^{-2} \%$<br>5–10 для содержания выше $10^{-2} \%$ | 10–15  | 10–20 мин.    | То же  | То же   |
| <b>Радиохимический</b>                         |   |                |                                       |  |  |               |  |   |
| С временной селекцией воспринимаемых излучений | Ra  | 2–10           | $n \cdot 10^{-12}$                    | 10–20  | 15–20  | 1–7 дней      | То же  | То же   |
|  | Th  |                | $(3-5)10^{-3}$                        | 10–20  | 15–20  | 3–30 дней     | То же  | То же   |
|  | U, Ra, Th, K  | 20             | $n \cdot 10^{-5}$ эквиваленте урана   | 5–15   |  |               |  |   |
| <b>Активационный</b>                           | Изотопы Ra  | 5              | $n \cdot 10^{-13}$                    | 2–5  | 30–50  | 1–3 дня       | То же  | То же   |
|  | Al, Si, F, In и другие элементы с высоким сечением активации и небольшим периодом полураспада | 0,5–50         | $n \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10^{-1}$ | 5–20   | 10–20  | 15–120 мин    | Элементы с высоким сечением активации и периодом полураспада радионуклидов, близким к анализируемому | Анализ руд и продуктов их переработки                           |

Продолжение приложения 1

| 1  | 2   | 3        | 4                                     | 5    | 6                            | 7                      | 8  | 9   |
|--|---|----------|---------------------------------------|------|------------------------------|------------------------|--|---|
| б) с использованием реакторов                        | Большинство элементов   | 0,01 – 1 | $n \cdot 10^{-7}$ – $n \cdot 10^{-3}$ | 5–20 | 5-15                         | 1-30 дней              | Наибольшие помехи оказывают элементы, радионуклиды которых испускают тот же вид излучений, что и анализируемый, и с близким к анализируемому спектральным составом | Анализ горных пород при геохимических поисках.<br><input type="checkbox"/> анализ малых навесок минералов |
| <b>Гамма-активационный с применением ускорителей</b> | Au, Ag, Zn, Ti, P и др.   | До 500   | $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-1}$ | 5–20 | 10-15<br>Для Au примерно 500 | 1-30 мин.<br>20 с (Au) | Нуклиды с близкими периодами полураспада, видом и энергией излучения. При определении Au по реакции ( $\gamma, \gamma'$ ) – продукты фотоделения U и Th            | Анализ горных пород и руд   |
| <b>Рентгенометрический</b>                           |   |          |                                       |      |                              |                        |  |   |
| Флуоресцентный                                       | Элементы с $Z > 13$<br>(Al, P, Ca, Ti, Fe, Nb, Mo, Sn, W, Ta и др.) | 0,001–10 | $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-1}$ | 5–15 | 25-100                       | 2-20 мин.              | Элементы, испускающие характеристическое излучение, близкое по спектральному составу к анализируемому  | Анализ руд, минералов и концентратов  |
| Абсорбционный  | Элементы с $Z > 25$ -30<br>(Zn, Cu, W, Ta, U и др.)                 | 1–20     | $n \cdot 10^{-2}$ – $n \cdot 10^{-1}$ | 5–15 | 15–60                        | 4–10 мин               | Элементы с близким к анализируемому K- или L-краями поглощения   | Анализ растворов  |

Продолжение приложения 1

| Методы, основанные на использовании излучений, возникающих в процессе ядерных реакций: |   |        |  |       |        |           |  |  |  |
|--|---|--------|--|-------|--------|-----------|--|--|--|
| Фотонно-нейтронный с применением ампулированных источников                             | Be, D   | 10–200 | $n \cdot 10^{-4}$ -<br>$n \cdot 10^{-2}$ | 5–15  | 40–100 | 5–20 мин  | Элементы с высоким сечением поглощения нейтронов | Анализ горных пород руд и концентратов, анализ вод |  |
| Методы, основанные на регистрации $\gamma$ -излучения радиационного захвата            | Be, F, B, Li  | 0,1 –2 | $n \cdot 10^{-2}$ -<br>$n \cdot 10^{-1}$ | 10–20 | 15–60  | 5–20 мин  | Взаимное влияние                                 | Анализ руд и концентратов                          |  |
| Методы, основанные на поглощении или рассеянии излучений:                              | Hg, Fe, Ni и некоторые другие элементы  | 10–500 | $n \cdot 10^{-1}$                        | 10–30 | 10–25  | 3–20 мин  | То же  | То же  |  |
| Нейтронно-абсорбционный  | B, Cd, Li, Gd и другие элементы с высоким сечением поглощения медленных нейтронов | 10–50  | $n \cdot 10^{-2}$ -<br>$n \cdot 10^{-1}$ | 5–20  | 20–100 | 3–10 мин  | Взаимные помехи                                  | Анализ горных пород руд и продуктов их переработки |  |
| По рассеянию $\beta$ - и $\gamma$ -излучений   | Тяжелые элементы (Pb, W и др.) в легких средах                                    | 3–10   | $n \cdot 10^{-1}$                        | 10–50 | 50–100 | 0,5–3 мин | То же  | Анализ промышленных сред                           |  |

Энергия фотонов основных линий и краев поглощения К- и L-серий, эВ

| Атомный номер | Элемент | К-край поглощения |                |                | К-серия        |                |                |                | L-край поглощения |                |                |                |                | L-серия        |                |                |                |                |
|---------------|---------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|               |         | β <sub>2</sub>    | β <sub>1</sub> | α <sub>1</sub> | α <sub>2</sub> | L <sub>1</sub> | L <sub>2</sub> | L <sub>3</sub> | L <sub>4</sub>    | L <sub>5</sub> | L <sub>6</sub> | γ <sub>1</sub> | β <sub>2</sub> | β <sub>1</sub> | α <sub>1</sub> | α <sub>2</sub> |                |                |
|               |         |                   |                |                |                |                |                |                |                   |                |                |                |                |                |                |                | β <sub>2</sub> | β <sub>1</sub> |
| 2             |         | 4                 | 5              | 6              | 7              | 8              | 9              | 10             | 11                | 12             | 13             | 14             | 15             |                |                |                |                |                |
| 11            | Na      | -                 | 1067           | 1041           |                | 55             | 34             | 34             | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 12            | Mg      | -                 | 1297           | 1487           | 1486           | 63             | 50             | 49             | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 13            | Al      | -                 | 1553           | 1832           | 1832           | 87             | 73             | 72             | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 14            | Si      | -                 | 1739           | 2015           | 2014           | 118            | 99             | 98             | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 15            | P       | -                 | 2136           | 2308           | 2306           | 153            | 129            | 128            | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 16            | S       | -                 | 2464           | 2621           | 2621           | 193            | 164            | 163            | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 17            | Cl      | -                 | 2815           | 2957           | 2955           | 238            | 203            | 202            | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 18            | Ar      | -                 | 3192           | 3313           | 3310           | 287            | 247            | 245            | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 19            | K       | -                 | 3589           | 3691           | 3688           | 341            | 297            | 294            | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 20            | Ca      | -                 | 4012           | 4090           | 4088           | 399            | 352            | 349            | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 21            | Sc      | -                 | 4460           | 4510           | 4504           | 462            | 411            | 406            | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 22            | Ti      | -                 | 4931           | 4952           | 4944           | 530            | 460            | 454            | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 23            | V       | -                 | 5427           | 5414           | 5405           | 604            | 519            | 512            | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 24            | Cr      | -                 | 5946           | 5898           | 5887           | 679            | 583            | 574            | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 25            | Mn      | -                 | 6490           | 6403           | 6390           | 762            | 650            | 639            | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 26            | Fe      | -                 | 7057           | 6930           | 6915           | 849            | 721            | 708            | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 27            | Co      | -                 | 7649           | 7477           | 7460           | 929            | 794            | 779            | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 28            | Ni      | 8328              | 8264           | 8047           | 8027           | 1015           | 871            | 853            | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 29            | Cu      | 8976              | 8904           | 8638           | 8615           | 1100           | 953            | 933            | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 30            | Zn      | 9660              | 9657           | 9251           | 9234           | 1200           | 1045           | 1022           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 31            | Ga      | 10365             | 10263          | 9885           | 9854           | 1300           | 1134           | 1117           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 32            | Ge      | 11100             | 10981          | 10543          | 10507          | 1420           | 1248           | 1217           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 33            | As      | 11863             | 11725          | 11221          | 11181          | 1529           | 1359           | 1323           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 34            | Se      | 12652             | 12495          | 11923          | 11877          | 1652           | 1473           | 1434           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 35            | Br      | 13465             | 13290          | 12648          | 12597          | 1794           | 1599           | 1552           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 36            | Kr      | 14313             | 14112          | 13394          | 13335          | 1931           | 1727           | 1675           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 37            | Rb      | 15184             | 14960          | 14164          | 14097          | 2067           | 1866           | 1806           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 38            | Sr      | 16083             | 15834          | 14957          | 14882          | 2221           | 2008           | 1941           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 39            | Y       | 17011             | 16736          | 15774          | 15774          | 2369           | 2154           | 2079           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 40            | Zr      | 17969             | 17666          | 16614          | 16614          | 2547           | 2305           | 2220           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 41            | Nb      | 18951             | 18621          | 17444          | 17373          | 2706           | 2467           | 2374           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 42            | Mo      | 19964             | 19607          | 18410          | 18328          | 2884           | 2627           | 2523           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 43            | Tc      | 21012             | 20583          | 19278          | 19149          | 3054           | 2795           | 2677           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 44            | Ru      | 22072             | 21655          | 20214          | 20072          | 3236           | 2966           | 2837           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 45            | Rh      | 23169             | 22721          | 21175          | 21018          | 3419           | 3145           | 3002           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 46            | Pd      | 24247             | 23816          | 22162          | 21988          | 3617           | 3329           | 3172           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 47            | Ag      | 25454             | 24942          | 22982          | 22815          | 3810           | 3528           | 3352           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 48            | Cd      | 26641             | 26093          | 24270          | 24000          | 4019           | 3727           | 3538           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 49            | In      | 27859             | 27274          | 25270          | 25042          | 4237           | 3939           | 3729           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 50            | Sn      | 29106             | 28483          | 26357          | 26109          | 4464           | 4157           | 3928           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 51            | Sb      | 30387             | 29723          | 27471          | 27200          | 4697           | 4381           | 4132           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 52            | Te      | 31698             | 30993          | 28610          | 28315          | 4938           | 4613           | 4341           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 53            | I       | 33016             | 32292          | 29802          | 29485          | 5190           | 4856           | 4559           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 54            | Xe      | 34446             | 33644          | 30970          | 30623          | 5452           | 5104           | 4782           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 55            | Cs      | 35819             | 34984          | 32191          | 31815          | 5720           | 5358           | 5011           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |
| 56            | Ba      | 37255             | 36376          | 32919          | 31815          | 5995           | 5623           | 5247           | -                 | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              |                |

| Атомный номер | Элемент | К-к-рай поглощения |                |                |                |                |                | К-серия        |                |                |                |                |                | L-край поглощения |                |                |                |                |                | L-серия        |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
|---------------|---------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|               |         | 3                  |                | 4              |                | 5              |                | 6              |                | 7              |                | 8              |                | 9                 |                | 10             |                | 11             |                | 12             |                | 13             |                | 14             |                | 15             |                |                |                |
|               |         | β <sub>3</sub>     | β <sub>4</sub> | β <sub>5</sub> | α <sub>1</sub> | α <sub>2</sub> | β <sub>3</sub> | β <sub>4</sub> | β <sub>5</sub> | α <sub>1</sub> | α <sub>2</sub> | β <sub>3</sub> | β <sub>4</sub> | β <sub>5</sub>    | α <sub>1</sub> | α <sub>2</sub> | β <sub>3</sub> | β <sub>4</sub> | β <sub>5</sub> | α <sub>1</sub> | α <sub>2</sub> | β <sub>3</sub> | β <sub>4</sub> | β <sub>5</sub> | α <sub>1</sub> | α <sub>2</sub> | β <sub>3</sub> | β <sub>4</sub> | β <sub>5</sub> |
| 57            | La      | 38931              | 38728          | 37799          | 33440          | 33033          | 6283           | 5894           | 5489           | 5789           | 5384           | 5043           | 4651           | 4635              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 58            | Ce      | 40449              | 40231          | 39255          | 34717          | 34276          | 6561           | 6165           | 5729           | 6052           | 5613           | 5262           | 4840           | 4823              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 59            | Pr      | 41998              | 41772          | 40746          | 36023          | 35548          | 6846           | 6443           | 5968           | 6322           | 5850           | 5489           | 5034           | 5014              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 60            | Nd      | 43298              | 43298          | 42269          | 37359          | 36845          | 7144           | 6727           | 6215           | 6602           | 6090           | 5722           | 5230           | 5208              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 61            | Pm      | 45207              | 44955          | 43945          | 38649          | 38160          | 7448           | 7018           | 6466           | 6891           | 6336           | 5956           | 5431           | 5408              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 62            | Sm      | 46846              | 46553          | 45400          | 39523          | 39523          | 7754           | 7281           | 6721           | 7180           | 6587           | 6206           | 5636           | 5609              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 63            | Eu      | 48515              | 48241          | 47027          | 41529          | 40877          | 8069           | 7624           | 6983           | 7478           | 6842           | 6456           | 5846           | 5816              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 64            | Gd      | 50229              | 49961          | 48718          | 42983          | 42280          | 8393           | 7940           | 7252           | 7788           | 7102           | 6714           | 6059           | 6027              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 65            | Tb      | 51998              | 51737          | 50391          | 44470          | 44377          | 8759           | 8258           | 7519           | 8104           | 7368           | 6979           | 6275           | 6241              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 66            | Dy      | 53789              | 53491          | 52178          | 45985          | 45193          | 9083           | 8621           | 7850           | 8418           | 7638           | 7249           | 6495           | 6457              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 67            | Ho      | 55615              | 55292          | 53934          | 47528          | 46686          | 9411           | 8920           | 8074           | 8748           | 7912           | 7528           | 6720           | 6680              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 68            | Er      | 57483              | 57088          | 55690          | 48205          | 48205          | 9776           | 9263           | 8364           | 9089           | 8188           | 7810           | 6948           | 6904              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 69            | Tm      | 59335              | 58969          | 57576          | 50730          | 49762          | 10144          | 9628           | 8652           | 9424           | 8472           | 8103           | 7181           | 7135              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 70            | Yb      | 61303              | 60959          | 59352          | 52360          | 51326          | 10486          | 9977           | 8943           | 9779           | 8758           | 8401           | 7414           | 7367              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 71            | Lu      | 63304              | 62946          | 61282          | 54063          | 52959          | 10867          | 10345          | 9241           | 10142          | 9048           | 8708           | 7604           | 7604              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 72            | Hf      | 65313              | 64936          | 63209          | 55757          | 54579          | 11264          | 10734          | 9556           | 10514          | 9346           | 9021           | 7898           | 7843              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 73            | Ta      | 67400              | 66999          | 65210          | 57524          | 56270          | 11676          | 11130          | 9876           | 10892          | 9649           | 9341           | 8145           | 8087              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 74            | W       | 69508              | 69090          | 67233          | 59310          | 57973          | 12090          | 11535          | 10193          | 11283          | 9959           | 9670           | 8396           | 8333              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 75            | Re      | 71662              | 71220          | 69298          | 61131          | 59707          | 12522          | 11955          | 10531          | 11684          | 10273          | 10008          | 8651           | 8584              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 76            | Os      | 73860              | 73393          | 71404          | 62991          | 61477          | 12965          | 12383          | 10869          | 12094          | 10596          | 10354          | 8910           | 8840              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 77            | Ir      | 76097              | 75605          | 73549          | 64886          | 63278          | 13413          | 12819          | 11211          | 12509          | 10918          | 10706          | 9173           | 9098              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 78            | Pt      | 78379              | 77866          | 75736          | 66820          | 65111          | 13873          | 13268          | 11559          | 12939          | 11249          | 11069          | 9441           | 9360              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 79            | Au      | 80713              | 80165          | 77968          | 68794          | 66980          | 14353          | 13733          | 11919          | 13379          | 11582          | 11439          | 9711           | 9625              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 80            | Hg      | 83106              | 82526          | 80258          | 70821          | 68894          | 14841          | 14212          | 12285          | 13828          | 11923          | 11893          | 9987           | 9896              |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 81            | Tl      | 85517              | 84904          | 82558          | 72860          | 70820          | 15316          | 14679          | 12657          | 14288          | 12268          | 12210          | 10266          | 10170             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 82            | Pb      | 88001              | 87343          | 84922          | 74957          | 72794          | 15870          | 15207          | 13044          | 14762          | 12620          | 12611          | 10549          | 10448             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 83            | Bi      | 90521              | 89833          | 87335          | 77097          | 74805          | 16393          | 15716          | 13424          | 15244          | 12977          | 13021          | 10836          | 10729             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 84            | Po      | 93112              | 92386          | 89809          | 79296          | 76868          | 16214          | 16214          | 13817          | 15740          | 13338          | 13441          | 11128          | 11014             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 85            | At      | 95740              | 94976          | 92319          | 81525          | 78956          | 17490          | 16784          | 14215          | 16248          | 13703          | 13873          | 11424          | 11304             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 86            | Rn      | 98418              | 97616          | 94877          | 83800          | 81080          | 18058          | 17337          | 14618          | 16768          | 14077          | 14316          | 11724          | 11507             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 87            | Fr      | 101147             | 100305         | 97483          | 86119          | 83243          | 18638          | 17904          | 15028          | 17301          | 14459          | 14770          | 12029          | 11894             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 88            | Ra      | 103927             | 103048         | 100136         | 88485          | 85446          | 19233          | 18481          | 15442          | 17845          | 14839          | 15233          | 12338          | 12194             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 89            | Ac      | 106759             | 105838         | 102846         | 90894          | 87681          | 19842          | 19078          | 15865          | 18405          | 15227          | 15712          | 12650          | 12499             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 90            | Th      | 109630             | 108671         | 105592         | 93334          | 90682          | 20460          | 19688          | 16296          | 18977          | 15620          | 16200          | 12966          | 12808             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 91            | Pa      | 112581             | 111575         | 108408         | 95851          | 92271          | 21102          | 20311          | 16731          | 19559          | 16022          | 16700          | 13291          | 13120             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 92            | U       | 115591             | 114549         | 111289         | 98428          | 94648          | 21753          | 20943          | 17163          | 20163          | 16425          | 17218          | 13613          | 13438             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 93            | Np      | 118619             | 117533         | 114181         | 101005         | 97023          | 22417          | 21596          | 17614          | 20774          | 16837          | 17740          | 13945          | 13758             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 94            | Pu      | 121720             | 120592         | 117146         | 103653         | 99457          | 23097          | 22262          | 18066          | 21401          | 17254          | 18278          | 14279          | 14082             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 95            | Am      | 124876             | 123706         | 120163         | 106351         | 101932         | 23793          | 22944          | 18525          | 22042          | 17677          | 18829          | 14618          | 14111             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 96            | Cm      | 128088             | 126875         | 123235         | 109098         | 104448         | 24503          | 23640          | 18990          | 22699          | 18106          | 19393          | 14961          | 14743             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 97            | Bk      | 131357             | 130101         | 126362         | 111896         | 107023         | 25230          | 24352          | 19461          | 23370          | 18540          | 19971          | 15309          | 15079             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 98            | Cf      | 134683             | 133383         | 129544         | 114745         | 109603         | 25971          | 25080          | 19938          | 24056          | 18980          | 20562          | 15661          | 15420             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 99            | Es      | 138067             | 136724         | 132781         | 117646         | 112244         | 26729          | 25824          | 20422          | 24518          | 19426          | 21166          | 16018          | 15764             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 100           | Fm      | 141510             | 140122         | 136075         | 120598         | 114926         | 27503          | 26584          | 20912          | 25475          | 19879          | 21785          | 16379          | 16113             |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |

Основные характеристики радионуклидных источников для рентгенорадиометрического метода

| Изотоп                  | Период полураспада, лет | Тип распада                           | Энергия основных линий, кэВ (выход на распад, %)      | Активность, ГВк | Порядковые номера определяемых элементов |         |
|-------------------------|-------------------------|---------------------------------------|---|-----------------|--|---------|
|                         |                         |                                       |   |                 | К-серия                                  | Л-серия |
| Тритий/ <sup>3</sup> H  | 12,3                    | β <sup>-</sup>                        | 2,05 L <sub>Zr</sub> , 3-18 тормозное изл.            | 1 - 150         | 12-30                                    | 37-71   |
| Тритий/ <sup>3</sup> Ti | 12,3                    | β <sup>-</sup>                        | 4,5 K <sub>Ti</sub> , 4-8 тормозное изл.              | -               | 13-21                                    | 37-52   |
| Железо-55               | 2,7                     | ЭЗ                                    | 5,9 K <sub>Mn</sub> (26)                              | 1,5 - 150       | 13-24                                    | 40-58   |
| Плутоний-238            | 86                      | α                                     | 13,6; 17,2 L <sub>U</sub> (10); 43,5 (31)             | 0,6 - 3,7       | 20-35                                    | 50-82   |
| Кюрий-244               | 17,6                    | α                                     | 14,2; 18,3 L <sub>Pu</sub>                            |                 | 20-35                                    | 50-82   |
| Кадмий-109              | 1,3                     | ЭЗ                                    | 22,1 K <sub>Ag</sub> (107); 88 (4)                    | 0,1 - 5         | 22-42                                    | 72-92   |
| Олово-119m              | 0,68                    | ИП                                    | 23,8 (100), 25,2 (100)                                | 0,1 - 5         | 22-42                                    | 74-92   |
| Самарий-145             | 1,12                    | ЭЗ                                    | 38,7 K <sub>Pm</sub> ; 62 (10); 120 (5)               | -               | 38-56                                    | -       |
| Прометий-147            | 2,64                    | β <sup>-</sup>                        | 10-100 тормозное изл.                                 | 24 - 1600       | 40-56                                    | -       |
| Тулий-170               | 0,35                    | β <sup>-</sup> (99,85%)<br>ЭЗ (0,15%) | 52 K <sub>Yb</sub> ; 84 (3); 10-500 тормозное изл.    | 23 - 2300       | 40-80                                    | -       |
| Америций-241*           | 458                     | α                                     | 13,9; 17,7 L <sub>Np</sub> (37); 26 (3); 59,6 (36)    | 0,005 - 71      | 40-69                                    | -       |
| Гадолиний-153           | 0,64                    | ЭЗ                                    | 41,5 K <sub>Gd</sub> (110); 69 (3); 98 (28); 103 (27) | -               | 40-83                                    | -       |
| Кобальт-57*             | 0,75                    | ЭЗ                                    | 14,4 (9); 123 (85); 136 (11)                          | 0,5 - 10        | 64-92                                    | -       |
| Церий-139               | 0,39                    | ЭЗ                                    | 33,4 K <sub>La</sub> ; 166 (79)                       | -               | 74-92                                    | -       |
| Селен-75                | 0,33                    | ЭЗ                                    | 121 (15); 136 (54); 265 (56); 280 (23); 401 (12,5)    | 16 - 630        | 73-92                                    | -       |

Примечание. \* Линии с низкой энергией поглощаются окном корпуса;

ЭЗ – электронный захват; ИП – изомерный переход.