

## ПРИМЕНЕНИЕ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛЮОРИТА В НАЗЕМНЫХ ГОРНЫХ ВЫРАБОТКАХ

Р. П. МЕЩЕРЯКОВ, Ю. А. ПАНОВ

(Представлена семинаром сектора радиоактивационного анализа НИИ ЯФЭА)

В процессе освоения месторождения одной из наиболее длительных и трудоемких операций является оконтуривание и оценка запасов, связанная с многократным отбором проб. Одним из методов, позволяющим исключить предварительный отбор, является радиоактивационный, сущность которого сводится к облучению объектов потоком частиц с последующим измерением во времени образующейся радиоактивности. Данный метод по сравнению с химическим, который используется в настоящее время, имеет следующие преимущества: экспрессность и относительно простую методику анализа, возможность определять в породах весьма малые количества отдельных элементов и возможность поэлементного анализа состава горных пород в их естественном залегании.

Первоначально метод нейтронно-активационного анализа на флюорит был использован В. Я. Бардовским [1] при каротаже скважин. Методика анализа в лабораторных условиях рассмотрена в литературе [2, 3]. Его сущность сводится к облучению пород, содержащих  $\text{CaF}_2$ , потоком нейтронов от полоний-бериллиевого источника с последующим измерением наведенной активности по короткоживущим изотопам  $\text{N}^{16}$  и  $\text{F}^{20}$ .

Наиболее распространенными ядерными реакциями под воздействием нейтронов являются реакции радиационного захвата ( $n, \gamma$ ), идущие на тепловых нейтронах. По мере увеличения энергии нейтронов начинает увеличиваться в начале вероятность неупругого рассеяния ( $n, n'$ ), а при энергиях  $E = 0,5 \div 10 \text{ Мэв}$  также и реакций с вылетом заряженных частиц ( $n, p$ ) и ( $n, \alpha$ ) и при еще более высоких энергиях реакция типа ( $n, 2n$ ). При взаимодействии нейтронов различных энергий с ядром стабильного изотопа  $\text{F}^{19}$  возможно осуществление следующих реакций:  $\text{F}^{19}(n, \gamma) \text{F}^{20}$ ,  $\text{F}^{19}(n, p) \text{O}^{19}$ ,  $\text{F}^{19}(n, \alpha) \text{N}^{16}$ ,  $\text{F}^{19}(n, 2n) \text{F}^{18}$ . Активационный анализ флюоритовых руд в условиях их естественного залегания основан на использовании двух реакций  $\text{F}^{19}(n, \gamma) \text{F}^{20}$ , идущих на медленных нейтронах, и  $\text{F}^{19}(n, \alpha) \text{N}^{16}$  — на быстрых, причем последняя реакция является предпочтительной, т. к. число быстрых нейтронов значительно больше тепловых. Реакция ( $n, p$ ) малосущественна из-за довольно значительного порога реакции, а ( $n, 2n$ ) из-за малого сечения активации для нейтронов с энергией  $2 \div 5 \text{ Мэв}$  при использовании полоний-бериллиевого источника облучения.

Во флюоритовых рудах основными компонентами являются фтористый кальций и кремнезем, содержание которых может колебаться от 0 до 98%. Кроме того, в рудах присутствует значительное количество примесей  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , S и др., содержание которых колеблется в широких пределах — от тысячных долей до десятков процентов. Анализ ядернофизических характеристик изотопов, влияющих на определение фтора, показывает, что одни не являются мешающими за счет незначительных кларковых содержаний, другие из-за того, что эффективные сечения возникающих ядерных реакций на  $1,5 \div 2$  порядка ниже эффективного сечения реакции  ${}^9\text{F}^{19} (n, \alpha) {}^7\text{N}^{16}$ . Рассмотрение вопросов активации флюорита и примесей позволяет сделать вывод о возможности определения  $\text{CaF}_2$  путем измерения активности изотопов  $\text{N}^{16}$  и  $\text{F}^{20}$ . Благодаря достаточно коротким периодам полураспада эти изотопы не требуют при своем получении длительного облучения, что позволяет избежать активации побочных примесей. Большая энергия излучения, сопровождающая распад радиоактивных ядер  $\text{N}^{16}$  и  $\text{F}^{20}$  позволяет практически освободиться от влияния на результаты анализа всех изотопов, энергия излучения которых ниже  $1,3 \div 1,5$  Мэв, путем введения высокого порога дискриминации. Основным мешающим изотоп  $\text{Al}^{28}$ , образующийся по двум реакциям  $\text{Si}^{28} (n, p) \text{Al}^{28}$ ,  $\text{Al}^{27} (n, \gamma) \text{Al}^{28}$ . Он имеет малый период полураспада и испускает  $\gamma$ -кванты большой жесткости. Кроме алюминия и кремния на результаты анализа может влиять  $\text{O}^{16}$ , из которого в результате реакции  $(n, p)$  образуется определяемый изотоп  $\text{N}^{16}$ . Но так как порог данной реакции равен 9,5 Мэв, то, учитывая незначительное число нейтронов данной энергии в спектре источника и малое сечение данной реакции вблизи порога, этим источником ошибок при определении фтора по  $(n, \alpha)$  реакции можно практически пренебречь.

Остановимся на выборе времени облучения и измерения наведенной активности. Относительная величина зарегистрированной активности согласно закону радиоактивного распада будет выражаться:

$$\frac{N_{\text{пер}}}{N_{\text{max}}} = \left( 1 - e^{-\frac{0,693t_1}{T_{1/2}}} \right) \left( e^{-\frac{0,693t_2}{T_{1/2}}} - e^{-\frac{0,693(t_2 + t_3)}{T_{1/2}}} \right), \quad (1)$$

где

$t_1$  — время активации пробы;

$t_2$  — время, необходимое для переноса пробы из канала активатора в измерительное устройство;

$t_3$  — время регистрации наведенной активности.

Например, значение относительной величины зарегистрированной активности по временной схеме ( $t_1 = 15$  сек,  $t_2 = 5$  сек,  $t_3 = 15$  сек), обусловленной наличием фтора в анализируемой пробе, составит 36,4% от максимальной активности (здесь  $t_1$  и  $t_3$  порядка двух периодов полураспада  $\text{N}^{16}$ ), а для изотопов, имеющих периоды полураспада более 1 минуты, составит 2,3%. Рассмотрение целого ряда временных схем ( $15 \text{ сек} \leq t_1 \leq 30 \text{ сек}$ ,  $5 \text{ сек} \leq t_2 \leq 10 \text{ сек}$ ,  $15 \text{ сек} \leq t_3 \leq 30 \text{ сек}$ ) показывает, что влияние мешающих элементов все еще остается значительным. Для более полного его исключения необходимо во временную схему ввести второй отсчет наведенной активности, равный по времени первому и следующий непосредственно за ним ( $t_4$ ). Используя разностную величину первого и второго отсчетов, выражение зарегистрированной активности будет иметь вид:

$$\frac{N_{\text{пер}}}{N_{\text{max}}} = \left( 1 - e^{-\frac{0,693t_1}{T_{1/2}}} \right) \left( e^{-\frac{0,693t_1}{T_{1/2}}} - e^{-\frac{0,693(t_1 + t_4)}{T_{1/2}}} \right)$$

$$-2e^{-\frac{0,693(t_2 + t_3)}{T_{1/2}}} - e^{-\frac{0,693(t_2 + t_3 + t_4)}{T_{1/2}}}). \quad (2)$$

Подсчет по уравнению (2) показывает, что использование разностного измерения между первым и вторым отсчетами позволяет уменьшить вклад от изотопов с периодами полураспада более  $T_{1/2} = 60$  сек в  $2,0 \div 2,5$  раза при всех вышеуказанных значениях  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$ . Кроме того, применение временной схемы со вторым отсчетом позволяет (с определенной степенью точности) исключить из первого отсчета фон регистрирующей системы и активность, обусловленную присутствием в пробе естественных радиоактивных изотопов.

Из уравнения (2) очевидно, что непременным условием правильности определения  $\text{CaF}_2$  по короткоживущей активности радионуклида №16 является точная выдержка временных интервалов и особенно при первом отсчете. Так, при времени облучения, равном 30 сек, неточность в 1 сек дает ошибку в измерении активности 0,75%, тогда как подобная неточность времени при первом отсчете — 9,9%.

Таким образом, благодаря введению порога дискриминации, выбора времени облучения и измерения активности, учета величины фона, от влияния мешающих элементов при определении фтора в полевых условиях можно практически избавиться.

На основании вышеприведенных данных авторами был разработан и изготовлен прибор для проведения нейтронно-активационного анализа, имеющий следующие технические характеристики:

1. Прибор является  $\gamma$ -спектрометром и настраивается с помощью дискриминатора на счет  $\gamma$ -квантов с энергией выше 1,33 Мэв.

2. Относительная ошибка пересчетного прибора не превышает 0,25% при 150 статистически распределенных импульсах в секунду на входе.

3. Прибор имеет электронное времязадающее устройство со следующими временными циклами работы: 10 сек — блокировка, 20 сек — счет при измерении активности, 10 сек — блокировка, 20 сек — счет в реверсивном режиме.

4. Основная погрешность отсчета времени времязадающим устройством не более 2%.

5. Предусмотрен режим реверсивного счетчика с заданием времени измерения активности по секундомеру.

6. Чувствительность прибора на уровне  $3\sigma$  приблизительно равна 0,7%.

7. Точность определения в точке при классе содержания  $0 \div 5\%$ ,  $5 \div 50\%$  или  $50 \div 100\%$  составляет относительно среднего 14%, 5,5% или 1,5% соответственно. Точность определения среднего содержания запасов в месторождении (сравнение с результатами химического анализа)  $0,4 \div 2\%$  относительных и  $0,3 \div 0,6\%$  абсолютных.

Блок-схема прибора приведена на рис. 1. Рассмотрим назначение отдельных ее узлов. Детектором наведенной активности является кристалл NaI размером  $40 \times 40$  мм и ФЭУ-13. Импульсы отрицательной полярности, снимаемые с анодной нагрузки ФЭУ через эмиттерный повторитель, поступают по соединительному кабелю на усилитель, имеющий два каскада усиления по напряжению и один по току. Усиленные по напряжению импульсы формируются на дискриминаторе, собранном на туннельном диоде типа АИ-301А. Порог срабатывания выставляется регулировкой усиления. После формирования по амплитуде импульсы поступают на быстродействующую бинарную ячейку, что позволяет уменьшить просчеты при средней частоте их поступления 150 гц с 6,5% до 0,25%.

Для развязки счетного устройства на декастродах с бинарной ячейкой поставлен блокинг-генератор в ждущем режиме. Схема счетного устройства имеет режим реверсивного запуска, что позволяет автоматически регистрировать наведенную активность с одновременным вычитанием фона и долгоживущих активностей. Имеется время-

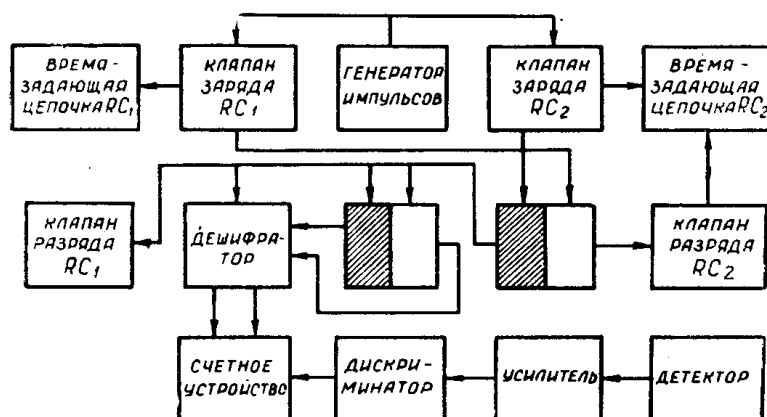


Рис. 1. Блок-схема прибора

задающее устройство, назначение которого определяется формированием определенных временных интервалов для временной селекции. Блок питания состоит из комплекта батарей и преобразователя напря-

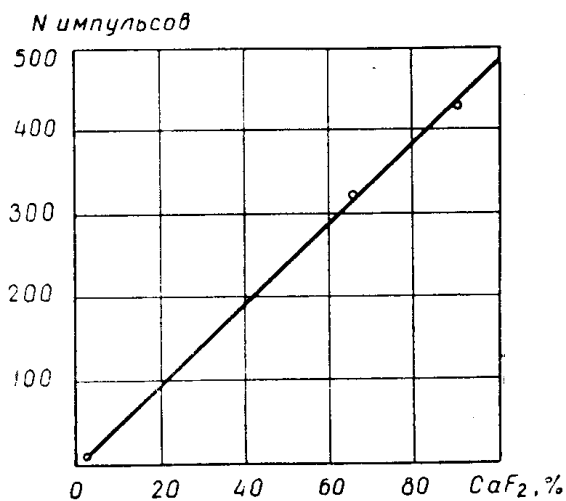


Рис. 2. Градуировочная кривая перевода показаний прибора в % содержания  $\text{CaF}_2$

жения, необходимого для питания ФЭУ, декастронов и радиосхем.

Калибровка прибора производится перед началом и после окончания работы с ним. Она позволяет избежать ошибок, связанных с монотонным изменением параметров установки, обусловленных старением полупроводниковых элементов и ФЭУ, потерей сцинтиллятором светового выхода, полимеризации материала оптического контакта и т. д. Кроме этого калибровка учитывает изменение активности источника за счет постоянного распада. Для калибровки должны использоваться образцы флюоритовой руды с содержанием,

приблизительно равным максимальному и среднему содержанию флюорита в исследуемом месторождении. Размеры калибровочного образца должны быть не менее  $250 \times 250 \times 100$  мм. После завершения работ на месторождении производится химический анализ данных образцов. По данным измерения наведенной активности эталонов и содержанию  $\text{CaF}_2$  строится график эталонирования, по которому показания прибора переводятся в процентное содержание  $\text{CaF}_2$  в данной точке (рис. 2).

Полевые испытания прибора [4] были проведены совместно с сотрудниками Читинского геологического управления. Результаты опре-

деления по предложенному методу показали хорошую сходимость с химическим анализом, что лишний раз подтвердило практическую возможность количественного определения флюорита методом активации нейтронами с последующей регистрацией  $\gamma$ -излучения. Рассмотрим более подробно некоторые результаты.

Применение дискриминатора с порогом 1,33 Мэв позволяет избавиться от влияния излучения большинства мешающих элементов—примесей, присутствующих во флюоритовых рудах. Исключение составляет лишь  $Al^{28}$ , который образуется из  $Al^{27}$  и  $Si^{28}$ . Содержание обоих элементов, особенно последнего, может достигать значительных величин. Энергия  $\gamma$ -квантов изотопа  $Al^{28}$  равна 1,8 Мэв, поэтому дискриминатор не избавляет анализ от его влияния. Исключение этого влияния достигается выбором временной схемы анализа, основанной на различиях периодов полураспада  $F^{20}$  ( $T_{1/2} = 11,3$  сек),  $N^{16}$  ( $T_{1/2} = 7,3$  сек) и  $Al^{28}$  ( $T_{1/2} = 2,31$  мин). Выбрана следующая временная схема анализа: 40 сек — активация, 10 сек — выдержка для распада короткоживущих изотопов, 20 сек — снятие первого отсчета (общей величины активности), 10 сек — снятие показаний и сброс при работе счетного устройства без реверсивного режима, 20 сек — измерение величины активности фона (естественного, космического, наведенного).

Такая схема обеспечивает регистрацию активности в основном только  $N^{16}$  и  $F^{20}$ , так как вклад активности  $Al^{28}$  даже при содержании его 100% составляет менее 2%. На практике этот вывод полностью подтвердился. В серии опытов со штуфом кварца (0,8%  $CaF_2$ ) величина наведенной активности фтора по данным 35 измерений не превышает 10 импульсов, в то время как в штуфах, богатых флюоритовыми рудами ( $\sim 95\%$   $CaF_2$ ), она составляет  $\sim 550$  импульсов. Воспроизводимость показаний прибора проверялась с помощью стандартного источника  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$ , который удалялся на определенное расстояние от детектора. Положение источника и детектора строго фиксировались, затем снимались показания со счетного устройства при включенной временной селекции. Относительная ошибка воспроизводимости показаний в течение суток после вычислений составляет  $\pm 3,4\%$ , что близко к среднестатистической.

Анализ результатов полевых испытаний позволил решить следующие вопросы: оценить воспроизводимость активационного анализа, установить его погрешности, оценить сходимость активационного и химического анализов. Сравнение результатов активационного и химического анализов, вычисленное по отдельным выработкам для одного из месторождений, можно представить табл. 1.

В целом по данному месторождению для среднего содержания 36,2%  $CaF_2$  (по химическому анализу) относительная ошибка составляет 2,4%, а наиболее вероятная абсолютная ошибка 0,87%.

Таблица 1

№ выработки	Относительная ошибка, %	Наиболее вероятное абсолютное откл., %
Сечение № 11	30,0	8,4
Сечение № 12	6,6	2,6
Сечение № 13	9,2	2,9
Сечение № 14	8,2	2,4
Сечение № 15	8,5	2,8
Сечение № 16	10,3	2,3
Сечение № 17	8,7	2,6

Таким образом, сходимость результатов активационного и химического анализов значительно улучшается при переходе от отдельных проб к выработкам и особенно по месторождению в целом. Это свидетельствует о том, что метод активационного анализа лишен каких-либо систематических ошибок, а погрешности его являются случайными, нивелирующимися при усреднениях результатов по выработкам и, особенно, по месторождению в целом.

Этот вывод подтверждается расчетом результатов балансовой сходимости средних содержаний по месторождению и коэффициента корреляции:

Таблица 2

Баланс результатов		Среднее содержание		Коэффициент корреляции
по хим. анализу	по активационному анализу	по хим. анализу	по активационному анализу	
3803	3739	36,2	35,6	+0,935

Таким образом, отклонение баланса результатов активационного анализа от химического составляет 1,6%. Среднее содержание по месторождению, вычисленное по обоим методам, разнится очень незначительно (0,3 ÷ 0,6% CaF<sub>2</sub>). Необходимо иметь в виду, что полной сходимости результатов химического и активационного анализов достигнуть практически невозможно, так как все наши расчеты по оценке метода построены на сравнении данных активационного анализа с химическим, принятым за эталонный, хотя он сам может искажать результаты определений.

Из всего вышеизложенного можно сделать вывод о том, что данный метод опробования применим в полевых условиях для определения флюорита в рудах. Это несет экономический эффект, так как исключаются расходы на отбор, обработку и химический анализ проб и увеличивается экспрессность при оценке запасов данного месторождения и принятия его в эксплуатацию. В заключение авторы благодарят сотрудников Читинского геологического управления Котову А. И. и Широкого И. И. за проведение полевых испытаний и за многочисленные замечания по методике работы с прибором.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Бардовский. Активационный каротаж при разведке месторождений плавикового шпата. Сб.: Опыт применения радиоактивных методов при поисках и разведке нерадиоактивных руд. Госгеолтехиздат, стр. 112, 1962.
2. Е. М. Лобанов. Количественное определение фтора в флюоритовом сырье и продуктах его переработки активационным методом с применением полониево-бериллиевого источника нейтронов. Изв. АН УзССР, серия физ.-мат., № 3, стр. 68, 1965.
3. В. И. Прокочик, А. И. Субботина. Об активационном методе определения флюорита в пробах руд и продуктов обогащения. Атомная энергия, т. 21, вып. 5, стр. 414, 1966.
4. Л. И. Котова, И. И. Широкий. О применении метода нейтронно-активационного анализа при опробовании флюоритовых жил в наземных горных выработках. Вопросы геологии Прибайкалья и Забайкалья. Вып. 2(4), стр. 322. Чита, 1967.