



АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЯДЕРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ  
ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE  
INSTITUTE FOR NUCLEAR RESEARCH

Препринт КИЯИ-94-14

И.Ф.Барчук, В.С.Булкин, А.Ф.Огородник,  
В.В.Тришкин

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ  
МОРСКОЙ СРЕДЫ

Киев 1994

УДК 543.53:537.31

Нейтронно-активационный анализ объектов морской среды / Барчук И.Ф., Булкин В.С., Огородник А.Ф., Тришин В.В. - Киев, 1994. - 23 с. - (Препр. / НАН Украины. Ин-т ядерных исслед.: КИЯИ-94-14 ).

Разработана нейтронно-активационная методика определения микроэлементов в объектах морской среды. Определено содержание микроэлементов в морской воде, планктоне и донных отложениях.

Табл.8. Список лит.: с.22 (10 назв.).

Neutron activation analysis of the sea objects / Barchuk I.F., Bulkin V.S., Ogorodnik A.F., Trishin V.V. - Kiev, 1994. -23 p.- (Prepr. / National Academy of Sciences of Ukraine. Institute for Nuclear Research: KINR-94-14 ).

The neutron activation method for determination of micro elements in the sea objects has been elaborated. The content of micro elements in the sea water, plankton, and ground precipitation has been fixed.

8 tabs., 10 refs.

Утверждено к печати ученым советом  
Института ядерных исследований НАН Украины



И.Ф.Барчук, В.С.Булкин, А.Ф.Огородник,  
В.В.Тришин, 1994

## Введение

Одной из актуальных задач современного естествознания является изучение рассеянных элементов. Особенностью рассеянных элементов является то, что они, не образуя сколь-нибудь заметного скопления, месторождения, присутствуют в виде микроскопических добавок практически во всех объектах окружающей среды. При этом один и тот же элемент может выступать в одних объектах в качестве основного элемента (микроэлемент), а в других - в качестве рассеянного элемента (микроэлемент).

Рассеянные элементы, обладая высокой геохимической и биологической активностью, могут служить удобными индикаторами при изучении различных биологических, геологических и других аспектов живой и неживой природы, закономерностей формирования и распределения месторождений полезных ископаемых.

Важную роль исследование микроэлементов приобрело в последние годы в связи с производственной деятельностью человека, являющейся мощным источником рассеяния техногенных элементов. Изучение микроэлементов необходимо для определения динамического равновесия, установившегося на Земле, и тех нарушений, которые может внести производственная деятельность человека.

Одним из узлов мирового круговорота вещества является моря, особенно внутренние, окруженные со всех сторон сушей. Здесь в едином комплексе связаны речные стоки вод, пылевые и техногенные загрязнения атмосферы, химические превращения и биологическая деятельность обитателей моря, ветры, морские течения и многие другие

характеристики и содержания элементов в морской природе. Однако, благодаря объектам изучения многих отраслей современного естествознания.

Вследствие того, что рассеянные элементы, как правило, содержатся в природных объектах в ничтожно малых концентрациях, определение их содержания представляет сложную аналитическую задачу в связи с тем, что эти ничтожные содержания необходимо определять на фоне других элементов, концентрации которых на много порядков превышают концентрации определяемых элементов. Поэтому при анализе на рассеянные элементы необходимо использовать методы, обладающие высокой избирательностью и чувствительностью.

Важной особенностью объектов морской среды является их изменчивость. Каждая проба представляет собой моментальный снимок состояния объекта в данный момент времени и в данном месте, поэтому естественно стремление получить максимум информации об изучаемом объекте при анализе каждой пробы. В случае анализа на рассеянные элементы необходимо использовать методики, позволяющие одновременно определять концентрации возможно большего количества элементов в каждой пробе.

При современном состоянии аналитической техники наиболее приемлемым методом, удовлетворяющим требованиям, предъявляемым к анализу объектов морской среды, является нейтронно-активационный метод.

### Физические основы нейтронно-активационного анализа

Физической основой нейтронно-активационного анализа (НАА) является искусственная радиоактивность, вызываемая нейтронами в подавляющем большинстве изотопов химических элементов. При использовании в качестве источника нейтронов атомного реактора, обладающего широким энергетическим спектром нейтронов, возможно протекание различных ядерных реакций с выходом в виде вторичного излучения  $\beta$ -частиц, нейтронов, протонов,  $\alpha$ -частиц,  $\gamma$ -квантов и образованием нового ядра, как правило, в возбужденном состоянии. Переход из возбужденного состояния ядра в основное сопровождается  $\gamma$ -излучением, достаточно хорошо изученным и протабулированным в различных справочниках [1, 2]. Регистрация всего  $\gamma$ -спектра облученного образца позволяет определять его элементный состав.

Число  $\gamma$ -квантов, испускаемое изотопом определенного элемента, облученного потоком нейтронов и зарегистрированное спектрометрической аппаратурой, составляет

$$N = Q \epsilon \psi t_{\text{изм.}} \quad (1)$$

где  $Q$  - активность изотопа в облученном образце, распад/с;  $\epsilon$  - абсолютная эффективность регистрации  $\gamma$ -квантов;  $\psi$  - выход  $\gamma$ -квантов на один распад;  $t_{\text{изм.}}$  - время измерения спектра, с.

Активность определенного изотопа в образце, облученном полным спектром нейтронов в реакторе, равна [3]

$$Q = \frac{\rho m \Phi_0 \sigma_0 N_A}{A} \left( g + \gamma \sqrt{4T/\pi T_0} \right) \frac{T_0 / \sigma_0}{(1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2}} \quad (2)$$

где  $m$  - масса данного элемента в образце, г;  $\rho$  - распространенность данного изотопа, отн. ед.;  $\Phi_0$  - плотность потока нейтронов,  $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $\gamma$  - относительное содержание резонансных нейтронов в полном спектре;  $N_A$  - число Авогадро;  $A$  - атомный вес;  $g$  - фактор Весткотта, определяющий отклонение энергетической зависимости сечения активации тепловыми нейтронами от закона  $1/v$ ;  $T_0, T$  - нейтронная температура ( $T_0 = 293,2$  К;  $T$  - температура максвелловского распределения нейтронов);  $T_0$  - резонансный интеграл, исключаяющий долю сечения зависящую от  $1/v$ ;  $\sigma_0$  - сечение активации для нейтронов с энергией 0,0252 эВ;  $t_1$  - время облучения образца, с;  $t_2$  - время, прошедшее после окончания облучения, с;  $\lambda$  - постоянная распада данного изотопа,  $\text{с}^{-1}$ .

Измеряя число  $\gamma$ -квантов, испущенных определенным изотопом за некоторый отрезок времени  $t_{\text{изм.}}$ , из (1) и (2) получим массу данного элемента в образце

$$m = \frac{N A}{N_A \epsilon \psi t_{\text{изм.}} \rho \Phi_0 \sigma_0 \left( g + \gamma \sqrt{4T/\pi T_0} \right) \frac{T_0 / \sigma_0}{(1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2}}} \quad (3)$$

Для такого (прямого) метода анализа для каждого образца необходимо иметь набор величин  $\Phi_0, \gamma$  и абсолютное значение эффективности регистрации  $\gamma$ -квантов ( $\epsilon$ ), измерение которых представляет достаточно сложную задачу. Причем, при использовании реактора в качестве источника нейтронов, относительное содержание

резонансных нейтронов вследствие сложного характера распределения нейтронов по активной зоне зависит от места расположения конкретного образца. Кроме того, величины  $\sigma_0$  и  $\Gamma_0$  известны с плохой точностью. Поэтому прямой метод ПАА представляет собой крайне сложную задачу, точность такого анализа заведомо невелика.

Несколько упрощается задача при так называемом мониторинговом (моностандартном) методе анализа. Для этого параллельно с исследуемым образцом облучается образец, представляющий собой элемент-монитор, свойства которого хорошо известны. Измеряя спектры  $\gamma$ -лучей от образца и монитора, из отношения чисел зарегистрированных  $\gamma$ -квантов определяется количество данного элемента в образце

$$m = \frac{N \epsilon' \psi' t_{\text{изм.}} \rho' m' \sigma_0' \Phi_1' (g + \gamma \sqrt{4T/\pi T_0} I_0'/\sigma_0') (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2}}{N \epsilon \psi t_{\text{изм.}} \rho \sigma_0 \Phi_1 (g + \gamma \sqrt{4T/\pi T_0} I_0/\sigma_0) (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2}}, \quad (4)$$

где штрихованные величины относятся к монитору.

Из (4) видно, что абсолютные значения эффективности регистрации  $\gamma$ -квантов и потока тепловых нейтронов можно заменить относительными величинами  $\epsilon'/\epsilon$  и  $\Phi_1'/\Phi_1$ , определение которых значительно проще. Однако и в данном методе остается неспределенность, связанная с недостаточной точностью в определении величин  $g$ ,  $\sigma_0$ ,  $\Gamma_0$ .

На практике более часто используется сравнительный метод анализа, суть которого заключается в том, что одновременно с исследуемым образцом облучается эталон-образец, содержание элементов в котором известно. Тогда, как и в мониторинговом методе, содержание определяемого элемента в образце вычисляется из сравнения числа зарегистрированных  $\gamma$ -квантов, соответствующих этому элементу в образце и эталоне:

$$m = \frac{N}{N'} \frac{m' \Phi_1'}{\Phi_1} \frac{(g + \gamma \sqrt{4T/\pi T_0} I_0'/\sigma_0') e^{-\lambda t_2}}{(g + \gamma \sqrt{4T/\pi T_0} I_0/\sigma_0) e^{-\lambda t_2}}. \quad (5)$$

Величину  $\Phi = \Phi_1 (g + \gamma \sqrt{4T/\pi T_0} I_0/\sigma_0)$  можно рассматривать как эффективный поток нейтронов. Для сравнительного метода анализа отношение эффективных потоков для эталона и образца зависит только от места их расположения, т. е. является функцией только

геометрических параметров

$$\bar{\Phi}' / \bar{\Phi} = f(\gamma) . \quad (6)$$

В общем случае функция  $f(\gamma)$  имеет сложный характер, к тому же она различна для различных элементов в одних и тех же образцах. В зависимости от отношения  $I_0/\sigma_0$ . В табл.1 [4] приведены величины  $I_0/\sigma_0$  для ряда элементов. Видно, что это отношение меняется в широких пределах. Таким образом, точный расчет функции  $f(\gamma)$  достаточно сложная задача, а неправильное ее определение может служить причиной больших ошибок при проведении анализа.

Таблица 1

Значение параметра  $I_0/\sigma_0$  для различных изотопов

$I_0/\sigma_0 \leq 1$	$^{24}\text{N.}(0,66)$ , $^{27}\text{Mg}(1,0)$ , $^{28}\text{Al}(1,05)$ , $^{32}\text{P}(0,44)$ , $^{38}\text{Cl}(0,5)$ $^{42}\text{K}(0,9)$ , $^{46}\text{Sc}(0,5)$ , $^{49}\text{Ca}(0,82)$ , $^{51}\text{Cr}(0,49)$ , $^{52}\text{V}(0,6)$ , $^{56}\text{Mn}(1,04)$ , $^{65}\text{Ni}(0,51)$ , $^{139}\text{Ba}(0,88)$ , $^{141}\text{Ce}(0,75)$ , $^{152}\text{Eu}(0,67)$ , $^{175}\text{Yb}(0,58)$ , $^{203}\text{Hg}(0,83)$
$1 \leq I_0/\sigma_0 \leq 4$	$^{47}\text{Ca}(1,28)$ , $^{59}\text{Fe}(1,4)$ , $^{60}\text{Co}(2,03)$ , $^{64}\text{Cu}(1,3)$ , $^{65}\text{Zn}(2,2)$ $^{140}\text{La}(1,28)$ , $^{69}\text{Zn}(3,1)$ , $^{147}\text{Nd}(2,03)$ , $^{181}\text{Hf}(2,58)$ , $^{192}\text{Ir}(3,6)$
$4 \leq I_0/\sigma_0 \leq 20$	$^{75}\text{Se}(8,2)$ , $^{95}\text{Zr}(7,6)$ , $^{149}\text{Nd}(5,6)$ , $^{169}\text{Yb}(7,2)$ , $^{197}\text{Pt}(7,0)$ $^{76}\text{As}(9,5;14)$ , $^{82}\text{Br}(15;19)$ , $^{110m}\text{Ag}(12,2)$ , $^{134}\text{Cs}(12;17)$ $^{153}\text{Sm}(15,1;14,6)$ , $^{160}\text{Tb}(16,1;16,9)$ , $^{194}\text{Ir}(12,6;12)$ $^{198}\text{Au}(15)$
$I_0/\sigma_0 \geq 20$	$^{85}\text{Sr}(13,3;25,8)$ , $^{86}\text{Rb}(7,93;16,3;6,23)$ , $^{99}\text{Mo}(9,22)$ , $47,6;50,7)$ , $^{124}\text{Sb}(54,9;32,3;32,1)$ , $^{131}\text{Ba}(25,1;11)$ $^{128}\text{I}(23,7)$ , $^{182}\text{Ta}(32;5;43)$ , $^{117m}\text{Sn}(81)$ , $^{239}\text{U}(97;102)$
?	$^{31}\text{Si}(6,6;0,99)$ , $^{51}\text{Tl}(31;0,66)$

Более удобным оказался метод интерполяции зависимости эффективного потока, применяемый на протяжении нескольких лет в лаборатории нейтронно-активационного анализа ИЯИ НАН Украины. Суть его заключается в следующем.

По длине контейнера для облучения, составляющей 10-15 см (на этом расстоянии потоки как тепловых, так и быстрых нейтронов в активной зоне реактора ВВР-М могут меняться в 2 - 3 раза), распределены эталоны, содержащие скандий ( $I_0/\sigma_0 = 0,5$ ), кобальт (2,03), цинк (2,2), серебро (12,2) и сурьму (для  $^{124}\text{Sb} = 32,3$  и  $^{125}\text{Sb} = 32,2$ ). Для элементов, входящих в эталон, определена удельная скорость счета  $\gamma$ -квантов, приведенная к одному времени "охлаждения". Как следует из (2), эта величина пропорциональна эффективному потоку. Разброс ее для различных эталонов может быть обусловлен как колебанием содержания элементов в эталонах, так и изменением потоков тепловых и эпитепловых нейтронов по длине контейнера. Принимая, согласно паспортным данным для эталонов, разброс содержания элементов в эталонах равным 10%, подбирается функция распределения потока таким образом, чтобы при введении поправки на распределение потока скорость счета  $\gamma$ -квантов для каждого элемента из эталонов отличалась не более чем на 10%. Как правило, достаточно линейной интерполяции зависимости эффективного потока от места расположения образцов

$$\hat{\Phi} = (A + Bx) \hat{\Phi}_0, \quad (7)$$

хотя иногда может понадобиться и более сложная интерполирующая функция.

Таким образом, в сравнительном анализе содержание искомого элемента в образце может быть определено из

$$m = \frac{N}{N'} m' \frac{\hat{\Phi}'(R)}{\hat{\Phi}(R)} \frac{e^{-\lambda t_2}}{e^{-\lambda t_1}}, \quad (8)$$

где штрихованные величины относятся к эталону.

Дополнительные сложности при проведении НАА возникают из-за возможности появления интерферирующих  $\gamma$ -линий и влияния конкурирующих реакций. Интерферирующие  $\gamma$ -линии - это  $\gamma$ -излучение различных радиоактивных изотопов, имеющих в пределах энергетического разрешения регистрирующей аппаратуры одинаковую энергию. Исключить влияние интерферирующих  $\gamma$ -лучей можно или подходящим выбором аналитической линии для каждого элемента, или выбором времени "охлаждения" образца. Если невозможно освободиться

от интерферирующих линий, приходится рассчитывать относительный вклад каждой из линий в полную площадь пика, что, конечно, ухудшает точность анализа.

Конкурирующие реакции - это реакции, в результате которых из различных исходных элементов получается один и тот же радиоактивный изотоп. Например, радиоизотоп  $^{26}\text{Al}$  может быть получен из  $^{27}\text{Al}(n,p)$ ,  $^{28}\text{Si}(n,p)$  и  $^{31}\text{P}(n,\alpha)$  реакций.

Представление о влиянии конкурирующих реакций при анализе морской среды дает табл. 2, в которой для определяемых элементов (колонка 1) приведены основные реакции, используемые для анализа (колонка 2) и конкурирующие реакции (колонка 3). В колонках 4 и 5 приведены кларковые содержания [5] изотопов, на которых происходит реакция. В колонках 6 и 7 приведены произведения  $\lambda \cdot t$ , где  $\lambda$  - кларковое содержание, а  $t$  - течение активации. Видно, что при содержаниях элементов, близких кларковым, влияние конкурирующих реакций мало, однако, при анализе конкретных образцов, возможное влияние конкурирующих реакций необходимо каждый раз контролировать.

#### Пробопробор и пробоподготовка

Из-за высокой чувствительности ПНА к вопросам пробобора и пробоподготовки предъявляются особые требования. Крайне важно на всех этапах анализа исключить возможность малейшего загрязнения пробы. Иногда даже прикосновение человеческих рук к материалу пробы способно исказить результаты анализа.

Существенным является также вопрос о представительности пробы. Для ПНА используются, как правило, образцы массой от нескольких миллиграммов до нескольких граммов, в зависимости от задачи и принятой методики анализа. Поэтому уже на этапе пробобора необходимо установить, насколько столь малая навеска соответствует действительному состоянию объекта, и принять, по возможности, все необходимые меры к повышению этого соответствия. В частности, образцы горных пород, морских донных отложений и других твердых образцов рекомендуется тщательно измельчать и перемешивать для достижения необходимого осреднения пробы. Достоверность результатов анализа обеспечивается исследованием достаточного количества параллельных проб.

Образцы морских сред, используемые для ПНА, представляют собой

Таблица 2

## Учет влияния конкурирующих реакций

Эл.	Основная реакция	Основная реакция		Конкурирующая реакция		
		кларк, г/г	по	реакция	кларк, г/г	по
Cr	$^{50}\text{Cr}(n, \gamma)$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	3,09	$^{54}\text{Fe}(n, \alpha)$	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-2}$
Sc	$^{45}\text{Sc}(n, \gamma)$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-1}$	$^{46}\text{Tl}(n, p)$	$8,17 \cdot 10^{-5}$	$8,17 \cdot 10^{-4}$
Fe	$^{58}\text{Fe}(n, \gamma)$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	1,11	$^{59}\text{Co}(n, p)$	$9,40 \cdot 10^{-4}$	$9,40 \cdot 10^{-4}$
				$^{62}\text{Ni}(n, \alpha)$	$7,47 \cdot 10^{-4}$	$7,50 \cdot 10^{-6}$
Co	$^{59}\text{Co}(n, \gamma)$	$9,40 \cdot 10^{-4}$	18,8	$^{60}\text{Ni}(n, p)$	$5,35 \cdot 10^{-3}$	$5,35 \cdot 10^{-4}$
				$^{63}\text{Cu}(n, \alpha)$	$3,94 \cdot 10^{-5}$	$3,90 \cdot 10^{-5}$
Zn	$^{64}\text{Zn}(n, \gamma)$	$4,55 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	нет		
Se	$^{74}\text{Se}(n, \gamma)$	$5,30 \cdot 10^{-8}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	нет		
Rb	$^{85}\text{Rb}(n, \gamma)$	$4,18 \cdot 10^{-7}$	$4,18 \cdot 10^{-4}$	$^{86}\text{Sr}(n, p)$	$1,79 \cdot 10^{-6}$	$1,80 \cdot 10^{-5}$
Sr	$^{84}\text{Sr}(n, \gamma)$	$1,02 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	нет		
Ag	$^{109}\text{Ag}(n, \gamma)$	$3,90 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$^{110}\text{Cd}(n, p)$	$2,59 \cdot 10^{-9}$	$2,07 \cdot 10^{-8}$
Cd	$^{114}\text{Cd}(n, \gamma)$	$6,08 \cdot 10^{-9}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$^{115}\text{Zn}(n, p)$	$2,58 \cdot 10^{-9}$	$2,07 \cdot 10^{-6}$
				$^{119}\text{Sn}(n, \alpha)$	$1,71 \cdot 10^{-7}$	$1,70 \cdot 10^{-7}$
Ba	$^{130}\text{Ba}(n, \gamma)$	$5,15 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	нет		
Cs	$^{133}\text{Cs}(n, \gamma)$	$5,90 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	нет		
La	$^{139}\text{La}(n, \gamma)$	$4,80 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$^{140}\text{Ce}(n, p)$	$1,13 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-9}$
Ce	$^{140}\text{Ce}(n, \gamma)$	$1,13 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$^{141}\text{Pr}(n, p)$	$1,62 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$
				$^{144}\text{Nd}(n, \alpha)$	$2,08 \cdot 10^{-7}$	$2,07 \cdot 10^{-6}$
Sb	$^{123}\text{Sb}(n, \gamma)$	$2,74 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$^{124}\text{Te}(n, p)$	$4,46 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
	$^{121}\text{Sb}(n, \gamma)$	$3,66 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$^{127}\text{I}(n, \alpha)$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$
				$^{122}\text{Te}(n, p)$	$2,30 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
Eu	$^{151}\text{Eu}(n, \gamma)$	$4,78 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$	нет		
Yb	$^{168}\text{Yb}(n, \gamma)$	$3,90 \cdot 10^{-10}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	нет		
Hf	$^{180}\text{Hf}(n, \gamma)$	$1,02 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$^{181}\text{Ta}(n, p)$	$2,90 \cdot 10^{-8}$	$8,7 \cdot 10^{-8}$
				$^{184}\text{W}(n, \alpha)$	$7,70 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$
Ta	$^{181}\text{Ta}(n, \gamma)$	$2,90 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$^{182}\text{W}(n, p)$	$6,60 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Au	$^{197}\text{Au}(n, \gamma)$	$2,90 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$^{198}\text{Hg}(n, p)$	$9,90 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$

мелкодисперсный порошок массой 10-20 мг. Исследуемый материал в таком виде необходимо облучить в реакторе, после чего измерить спектр  $\gamma$ -лучей, испускаемых этим образцом. При этих операциях следует исключить возможность потери материала исследуемого образца и загрязнения его радиоактивными веществами, которые всегда имеются в реакторе.

Существуют различные приемы подготовки образцов для облучения и работы с ними после облучения. В одном случае исследуемый материал заливается в ампулы из кварца высокой чистоты, в других - помещается в капсулы из алюминиевой фольги или из другого слабоактивируемого материала. Нередко образцы упаковываются в пакетики из полиэтилена или другого пластического материала. Выбор способа подготовки образцов для НАА зависит от свойств исследуемого материала, условий облучения, а также радиационных и активационных свойств материала упаковки. Во всех случаях облученные образцы желательно не переупаковывать, а проводить измерения образцов вместе с упаковкой, так как переупаковка облученных образцов технически трудно выполнима и может привести к потере части анализируемого вещества и загрязнению его неактивированным материалом упаковки. В этом смысле использование в качестве упаковки кварцевых ампул или металлических фольг нежелательно, так как и сами материалы упаковки и различные примеси, всегда присутствующие в этих материалах, как правило, достаточно хорошо активируются при облучении нейтронами, затрудняя анализ исследуемого вещества и ухудшая точность анализа.

В качестве материала для упаковки могут быть рекомендованы различные полимеры, так как они не активируются нейтронами и сравнительно легко поддаются очистке от примесей. Как показано в работе [6], радиационная стойкость ряда полимеров, которые могут быть использованы в качестве материалов для упаковки образцов, располагается в следующей последовательности: поливинил, винилин-формальдегидная смола, полиэтилентерефталат, полкстирол, полиэтилен. Несмотря на последнее место в этой последовательности, в качестве материала упаковки при анализе объектов морской среды выбран полиэтилен высокого давления. Он наиболее доступный, легко может быть очищен от примесей путем многократной перегонки. При облучении в реакторе полиэтилен становится хрупким и при больших дозах превращается в порошок белого цвета. Поэтому использование

полиэтилена в виде тонкостенной пленки для изготовления из него пакетов для образцов возможно только при небольших флюэнсах, так как при длительном облучении пленка разрушается и существует опасность потери облученного образца.

В связи с этим разработана и на протяжении нескольких лет успешно применяется методика, основанная на использовании полиэтилена в качестве связующего материала для образца. При этом проба, помещенная в полиэтиленовый пакет, подвергается горячей прессовке при температуре, близкой к температуре плавления полиэтилена. Исследуемый материал герметично впрессовывается в полиэтилен и надежно защищен от потерь. После облучения в реакторе до флюэнса  $\approx 10^{20}$  н/см<sup>2</sup> (недельный цикл работы реактора) образец упрочняется, однако не разрушается при соответствующих мерах подбора условий теплообмена. Облученные образцы могут быть очищены от возможных загрязнений радиоактивными материалами. Для избежания возможных потерь материала пробы при подготовке образцов необходимо вести тщательный контроль массы материала пробы и полиэтилена.

Чтобы избежать загрязнения образцов в процессе их подготовки к облучению, необходима соответствующая чистота используемых инструментов. В частности, необходим подбор материалов, из которых изготавливается пресс-форма. Были испытаны многие материалы. Наиболее чистым из них оказался фторопласт, из которого были изготовлены пресс-формы с гладкими поверхностями, которые легко могут быть очищены после каждой операции прессования. Кроме того, температура плавления фторопласта (400°С) гораздо выше температуры плавления полиэтилена.

Описанным выше способом возможна подготовка образцов, в которых материал пробы составляет до 30% от массы упаковки.

Дополнительное преимущество прессования образцов состоит в том, что им можно придать любую форму (в частности, приготовить образцы в виде таблеток, по форме и размерам близким к стандартным эталонам), что имеет важное значение при обеспечении идентичных условий измерения  $\gamma$ -спектров облученных образцов. Прессованные образцы удобны также при сборке контейнеров для облучения и последующей их разборке.

Реактор ВВР-М обладает большими возможностями для проведения НАА, позволяя в широких пределах варьировать флюэнс и энергетический спектр нейтронного потока. В зависимости от цели проведения анализа задача экспериментатора - выбрать наиболее подходящий вариант условий и режимов облучения образцов. При исследовании объектов морской среды основным требованием было определение содержания максимального набора микроэлементов при анализе одного образца. Исходя из этого, была проведена работа по выбору спектра нейтронов, времени облучения и "охлаждения" образцов, режима измерения  $\gamma$ -спектров облученных образцов. Исследованы возможности проведения анализа на тепловых, резонансных (закадмиевых) нейтронах и на полном спектре реакторных нейтронов. Флюэнс изменялся в пределах  $10^9$ - $10^{20}$  н/см<sup>2</sup>, время облучения от нескольких минут до 100 ч (недельный цикл непрерывной работы реактора). В качестве примера в табл.3 приведена зависимость пределов определения некоторых элементов от времени облучения образцов полным спектром нейтронов.

По результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. При облучении полным спектром нейтронов в течение короткого времени ( $t_{обл.} \leq 1$  ч) или при облучении тепловыми нейтронами (тепловая колонна, поток нейтронов  $10^{10}$  н/см<sup>2</sup>с,  $t_{обл.} \leq 1$  сут), могут быть определены содержания только тех элементов, концентрации которых составляют весовые проценты.

2. Количество определяемых микроэлементов увеличивается, а предел их определения уменьшается для каждого объекта при увеличении флюэнса и времени облучения образцов.

3. Для каждой серии образцов, т. е. образцов, имеющих примерно одинаковый элементный состав, необходимо проводить подбор или расчет времени облучения и "охлаждения" образцов, выбор аналитических линий и учет влияния конкурирующих реакций.

#### Точность и статистическая обеспеченность анализа

Для оценки точности и надежности результатов анализа обычно используют следующие критерии: относительная статистическая погрешность, предел определения и коэффициент вариации.

Влияние времени облучения на количество и предел определения микроэлементов

Облучение 1-30 мин		Облучение 1 ч		Облучение 12 ч		Облучение 100 ч	
Элем.	Пр.опред., г/г	Элем.	Пр.опред., г/г	Элем.	Пр.опред., г/г	Элем.	Пр.опред., г/г
Na	не опр.	La	$6,7 \cdot 10^{-7}$	La	не опр.	La	$6,4 \cdot 10^{-7}$
Mn	не опр.	Fe	$5,6 \cdot 10^{-7}$	Fe	$3,5 \cdot 10^{-4}$	Fe	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Cl	не опр.	Sc	$7,9 \cdot 10^{-8}$	Sc	$6,6 \cdot 10^{-8}$	Sc	$3,1 \cdot 10^{-8}$
Al	не опр.	Yb	$4,9 \cdot 10^{-8}$	Yb	$4,1 \cdot 10^{-8}$	Yb	$3,6 \cdot 10^{-8}$
V	не опр.	Lu	$3,9 \cdot 10^{-7}$	Lu	не опр.	Lu	$6,2 \cdot 10^{-8}$
Ti	не опр.	Ce	$3,8 \cdot 10^{-7}$	Ce	$4,2 \cdot 10^{-6}$	Ce	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Br	не опр.	Th	$7,0 \cdot 10^{-7}$	Th	$6,7 \cdot 10^{-7}$	Th	$2,1 \cdot 10^{-7}$
		Cr	$7,9 \cdot 10^{-6}$	Cr	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$2,6 \cdot 10^{-6}$
		Hf	$1,3 \cdot 10^{-6}$	Hf	$7,3 \cdot 10^{-7}$	Hf	$3,6 \cdot 10^{-7}$
		Cs	$1,3 \cdot 10^{-6}$	Cs	не опр.	Cs	$4,5 \cdot 10^{-7}$
		Rb	$3,1 \cdot 10^{-5}$	Rb	$2,3 \cdot 10^{-5}$	Rb	$9,9 \cdot 10^{-5}$
		Ta	$2,8 \cdot 10^{-7}$	Ta	$2,5 \cdot 10^{-7}$	Ta	$1,7 \cdot 10^{-7}$
		Co	$2,9 \cdot 10^{-7}$	Co	$2,4 \cdot 10^{-7}$	Co	$1,7 \cdot 10^{-7}$
		Eu	$1,2 \cdot 10^{-7}$	Eu	$1,0 \cdot 10^{-7}$	Eu	$8,0 \cdot 10^{-8}$
						Ba	$5,9 \cdot 10^{-5}$
						Sb	$7,4 \cdot 10^{-8}$

Относительная статистическая погрешность вычисляется по известной формуле

$$\frac{\Delta S}{S} = \pm \sqrt{\frac{S_n + S_\phi}{(S_n - S_\phi)^2}} \quad (9)$$

где  $S$  - количество импульсов в фотопике;  $S_n$  - полное количество импульсов в пределах фотопика;  $S_\phi$  - количество импульсов фона под фотопиком.

Эта величина является характеристикой конкретного измерения и учитывает статистический характер радиоактивного распада, погрешности в выделении фотопиков, определении их площадей и другие

факторы. Используется как критерий надежности при многократных измерениях одного и того же образца.

Предел определения - минимальное количество элемента, которое может быть определено с заданной надежностью в данном образце по данной методике - определяется по формуле, приведенной в [7]

$$L_a = \frac{\alpha^2}{2} \sqrt{\alpha^2 \sigma_k^2 + k^2} \cdot (1 + \sqrt{1 + 8 S\phi / \alpha^2}) \quad (10)$$

где  $\alpha$  - коэффициент, характеризующий надежность результатов;  $\sigma_k$  - дисперсия калибровочного множителя;  $k$  - калибровочный множитель. На практике чаще используется предел определения, соответствующий выбранному критерию наличия фотопика в спектре (например,  $3\sqrt{S\phi}$ , позволяющий идентифицировать пик с надежностью примерно 95%), т.е.

$$L_a = 3k \sqrt{S\phi} \quad (11)$$

Коэффициент вариации

$$V_m = \frac{\rho_m}{\bar{x}_m} 100\% \quad (12)$$

где  $\rho_m$  - среднеквадратичное отклонение одиночного измерения в серии из  $m$  измерений одной и той же величины;  $\bar{x}_m$  - среднearифметическое из многих измерений определяемой величины

$$\rho_m = \pm \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{\alpha_i^2}{m-1}} \quad \alpha_i = x_i - \bar{x}_m \quad (13)$$

Эта величина используется как критерий воспроизводимости результатов анализа, служит характеристикой методики и при массовом анализе определяет погрешность отдельного измерения

$$\xi = \pm \frac{V_m \cdot t_m}{100} \quad (14)$$

где  $t_m$  - коэффициент Стьюдента.

Ошибки анализа, по их происхождению, можно разделить на две

группы: ошибки, связанные с отбором и подготовкой проб к анализу, и ошибки, связанные с измерениями  $\gamma$ -спектров и их обработкой. В табл. 4 приведены коэффициенты вариации, определенные при многократном измерении одного и того же образца ( $V_1$ ) и при измерении набора параллельных проб ( $V_2$ ). Первый из них характеризует надежность работы аппаратуры и принятого метода обработки данных, второй - дополнительно включает ошибки пробоотбора и пробоподготовки. Видно, что при НАА основной источник ошибок - это процессы пробоотбора и пробоподготовки.

Таблица 4

Коэффициенты вариации определения содержания микроэлементов

Элемент	$V_1, \%$	$V_2, \%$
Ce	2,3	12,0
Ba	22,5	не опр.
Sb	2,0	не опр.
Rb	7,4	16,5
La	2,5	34,1
Th	13,1	16,6
Cr	6,3	17,7
Hf	1,0	16,4
Cs	4,2	15,5
Sc	2,0	6,6
Bu	4,0	6,4
Co	5,8	11,0
Fe	1,0	8,3
Ta	4,2	6,2
Lu	3,2	20,0
Yb	5,0	14,1

#### Приложения методик НАА

Как уже указывалось выше, в результате проработки методик НАА для объектов морской среды выбрана единая схема облучения образцов - облучение полным реакторным спектром нейтронов в течение  $\sim 100$  ч (недельный цикл непрерывной работы реактора). Анализ проводился

сравнительным способом ( в отдельных случаях применялись методы мониторингового анализа); в качестве эталонов сравнения использовались эталоны Института физики АН Грузии.

### 1. Морская вода. Растворенная фаза

Морская вода – это водный раствор различных солей и взвеси, общая концентрация которых составляет около 3,0 – 3,5 весовых процента. Основной солевой массой этого раствора является поваренная соль и другие широко распространенные в природе соли, соединения и окислы. В состав этих соединений входят практически все химические элементы, однако концентрации их отличаются на много порядков. Как следует из современных знаний об элементном составе морской воды (8), практически 99,9% солевого состава приходится на несколько элементов (Na, Mg, Si, S, Cl, K, Ca, Br). Эти элементы достаточно хорошо активизируются нейтронами, затрудняя определение остальных элементов. К счастью, с заметной вероятностью для этих элементов активизируются только изотопы с небольшим временем жизни (максимальный период полураспада из изотопов перечисленных элементов имеет изотоп  $^{82}\text{Br}$  – 33,3 ч). Поэтому определение содержания элементов возможно только при использовании более долгоживущих изотопов.

На долю всех остальных элементов приходится только 0,1% от солевого состава морской воды, т.е. в 1 л. морской воды общий солевой состав 30-35 г, а масса всех микроэлементов составляет 30-35 мг. Все остальное представляет собой балласт, осложняющий радиационные условия при ПАА и, в конечном счете, уменьшающий точность анализа. Несмотря на высокую чувствительность ПАА, определение содержания микроэлементов при таком соотношении практически невозможно. В связи с этим для проведения ПАА разработаны методики предварительной очистки морской воды от мешающих соединений и концентрирования элементов, подлежащих анализу.

В процессе работы по анализу морской воды для концентрирования микроэлементов использовались методики соосаждения (9) и экстракции тяжелых металлов (10). Полученные концентраты уваривались на полиэтиленовую пленку или фильтровались через ядерные фильтры. Образцы для облучения готовились методом горячего прессования материала пробы вместе с подложкой или фильтром, поэтому к их материалам предъявляются высокие требования в

отношении чистоты и собственного содержания анализируемых элементов. Влияние материала подложки (фильтра) контролируется параллельным исследованием нескольких образцов, изготовленных только из этих материалов (холостые пробы).

Некоторые характеристики методики анализа приведены в табл. 5, где для различных образцов морской воды, приготовленных к анализу по различным методикам, приведены определяемые элементы, их концентрации и пределы определения по данным методикам.

Таблица 5

Характеристики методики анализа морской воды. Растворенная фаза

С о о с а ж д е н е			Э к с т р а к ц и я		
Элем.	Концентрация, г/г	Предел определ., г/г	Элем.	Концентрация, г/г	Предел определ., г/г
Hg	$(1+10) \cdot 10^{-8}$	$0,6 \cdot 10^{-8}$	Hg	$(1+100) \cdot 10^{-8}$	$0,6 \cdot 10^{-8}$
Cr	$(1+100) \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	Sb	$(1+100) \cdot 10^{-9}$	$0,8 \cdot 10^{-9}$
Au	$(1+10) \cdot 10^{-7}$	$0,2 \cdot 10^{-7}$	Cd	$(1+100) \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$
Ba	$(0,5+5) \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	Cr	$(1+100) \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Ag	$(1+100) \cdot 10^{-8}$	$0,6 \cdot 10^{-8}$	Ag	$(1+100) \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Zn	$(1+50) \cdot 10^{-6}$	$0,06 \cdot 10^{-6}$	Co*	$(1+1000) \cdot 10^{-9}$	$0,13 \cdot 10^{-8}$
Sc	$(1+100) \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Zn	$(1+1000) \cdot 10^{-9}$	$0,5 \cdot 10^{-8}$
Fe	$(1+100) \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$			
Co	$(1+30) \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$			
La	$(1+100) \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$			
Sb	$(1+100) \cdot 10^{-8}$	$0,2 \cdot 10^{-8}$			

## 2. Морская вода. Взвеси

Взвешенные частицы в морской воде, будучи основным источником формирования донных отложений, являются важной характеристикой протекающих в воде процессов. Морская взвесь играет роль концентратора (биогенный захват и концентрация организмов в процессе развития фито- и зоопланктона), сорбента (сорбция химических элементов на поверхности тонких глинистых частиц) и транспортера с поверхности в донные отложения. Образование взвесей

в морской воде связано переносу вещества речными стоками и атмосферой с материков, а также вулканическим процессам в морях. Общее количество взвеси в морской воде, определенное путем измерения прозрачности морской воды, составляет 0,1 - 2,0 мг/л.

При отборе проб морской воды перед физико-химической подготовкой концентратов для ПНА все пробы фильтровались. Применялись ядерные фильтры на основе лавсановой пленки изготовленные ОИЯИ (г. Дубна) или фильтры "Синпор". Фильтрация проводилась для получения проб воды с содержанием только растворенной части микроэлементов. Нерастворимая фракция вещества (взвесь) остается на фильтре.

Ввиду того, что количество взвеси составляет всего 1 мг/л, анализ ее необходимо проводить вместе с материалом фильтра, так как при отделении взвеси от фильтра возможна потеря части анализируемого вещества. Поэтому результаты анализа в значительной степени зависят от материала фильтра. В частности, лавсановая пленка, использованная для изготовления фильтра, в заметных количествах содержала примеси таких элементов, как Zn, Ag, Cs, Co и др. Особенно мешала проведению анализа примесь Sb, содержание которой составляло примерно  $10^{-5}$  г/г. Излучение радиоизотопа  $^{124}\text{Sb}$  ( $T_{1/2} = 60,9$  сут) приводило к тому, что анализ на содержание микроэлементов можно было вести только по изотопам, время жизни которых сравнимо или превышает период полураспада  $^{124}\text{Sb}$ , да и то только после длительной выдержки. В этом отношении гораздо успешнее оказалось применение фильтра "Синпор", в котором содержание микроэлементов, определяемых в анализе, не превышало нескольких процентов от их содержания в пробе. Измерение  $\gamma$ -спектров проводилось после двухнедельной выдержки. За это время практически распались активные изотопы таких элементов, как Na, Cl, Mn, Rg и др. В табл.6 приведены некоторые характеристики использованных методик. Обозначения те же, что и в табл.5.

### 3. Планктон

Наряду с химическими реакциями, проходящими в морской воде, важную роль в круговороте вещества играет жизнедеятельность живых организмов, место обитания которых связано с объектами морских сред. Начало цепочки круговорота связано с простейшими

Таблица 6

## Характеристики методики анализа морской воды. Взвесь

Фильтр "Синпор"			Лавсановый фильтр		
Элем.	Концентрация, г/г	Пред.опред., г/г	Элем.	Концентрация, г/г	Пред.опред., г/г
Ce	$(1+100) \cdot 10^{-8}$	$0,2 \cdot 10^{-8}$	Ag	$(1+100) \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-9}$
Th	$(1+100) \cdot 10^{-9}$	$0,6 \cdot 10^{-9}$	Sc	$(1+50) \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Cr	$(5+100) \cdot 10^{-10}$	$0,6 \cdot 10^{-10}$	Cs	$(1+1000) \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
Au	$(1+100) \cdot 10^{-10}$	$0,8 \cdot 10^{-10}$	Zn	$(1+100) \cdot 10^{-6}$	не опр.
Hf	$(1+100) \cdot 10^{-9}$	$0,7 \cdot 10^{-9}$	Co	$(1+100) \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Ba	$(5+100) \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Eu	$(1+1000) \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$
Ag	$(5+100) \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	Fe	$(1+100) \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
Cs	$(3+1000) \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$			
Rb	$(3+100) \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$			
Zn	$(1+100) \cdot 10^{-7}$	$0,2 \cdot 10^{-7}$			
Ta	$(1+50) \cdot 10^{-9}$	$0,5 \cdot 10^{-9}$			
Co	$(1+100) \cdot 10^{-9}$	$0,6 \cdot 10^{-9}$			
Eu	$(5+1000) \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$			
La	$(1+100) \cdot 10^{-9}$	$0,8 \cdot 10^{-9}$			
Sb	$(1+100) \cdot 10^{-9}$	$0,6 \cdot 10^{-9}$			

организмами, в изобилии заселяющими поверхностные слои морей и океанов, т.е. именно ту граничную область, где наиболее интенсивно происходит обмен веществ между двумя оболочками Земли - атмосферой и гидросферой.

Планктон - это живые организмы растительного (фитопланктон) или животного (зоопланктон) происхождения, неспособные к самостоятельному передвижению. Будучи жестко связанными с конкретными гидрофизическими и геофизическими условиями (климат, течения, ветры), они могут служить индикаторами на состояние среды их обитания. Кроме того, многие живые организмы имеют минеральные скелеты, которые после отмирания организма, осаждаясь на дно, участвуют в формировании элементного и минерального состава донных отложений.

Исследования микроэлементного состава планктона проводилось на

образцах, взятых в Южно-Китайском море в районе дельты реки Меконг. Пробы планктона отбирались с помощью сети Джеди (размер ячеек 200 мкм) из слоев 0–10 м, переносились из стакана планктоночерпателя в полиэтиленовую посуду, куда добавлялось 1–2% концентрированного раствора формалина для фиксации планктонных организмов, и фильтровались через предварительно взвешенные мембранные фильтры "Сынпор" с диаметром пор 2,5 мкм. После сушки до постоянной массы упаковки передавались на анализ. Для NaAs отбиралась навеска 20–30 мг. Материал пробоч прессовался вместе с полиэтиленом до получения таблетки диаметром 6 мм. Дальнейший анализ проводился по схеме, описанной выше. Из-за повышенного по сравнению с другими объектами содержания брома измерения  $\gamma$ -спектров облученных образцов проводились после охлаждения образцов в течение 20 дней.

Характеристики методики анализа образцов планктона приведены в табл. 7.

Таблица 7

Характеристики методики анализа образцов планктона

Элем.	Концентрация, г/г	Предел определения, г/г
Ce	$(0,5+10) \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$
Ba	$(0,5+50) \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$
Sb	$(0,3+30) \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$
Rb	$(1,0+20) \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
La	$(2+100) \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Tn	$(0,2+2) \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$
Cr	$(2+100) \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Hf	$(0,1+0,5) \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$
Sc	$(2+200) \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Eu	$(0,1+2) \cdot 10^{-7}$	$0,1 \cdot 10^{-7}$
Co	$(0,1+3) \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$
Fe	$(2+100) \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Sc	$(0,5+10) \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$
Ag	$(0,2+2) \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$
Zn	$(0,5+20) \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$
Au	$(0,4+10) \cdot 10^{-7}$	$0,3 \cdot 10^{-7}$

#### 4. Донные отложения

Одной из важнейших проблем комплекса наук о Земле является проблема осадкообразования и рудообразования в современных морях и океанах. Разработка этой проблемы имеет огромное значение для выяснения общепланетарных закономерностей геологического строения и эволюции Земли, происхождения и истории развития океанов, для выявления и освоения полезных ископаемых на поверхности и в недрах морского дна, развития теории литогенеза, для совершенствования прогнозирования новых месторождений осадочного происхождения на суше.

В связи с этим представляется возможным изучение элементного состава донных осадков, являющихся сложными по составу морскими геологическими объектами. В их образовании принимают участие материялы самых разнообразных источников и способов образования: терригенные, гидрогенные, биогенные, вулканогенные.

Необходимо изучать содержание и распределение в донных осадках не только макрокомпонентов и элементов, интересных с промышленной точки зрения, но и различных микроэлементов, которые могут являться индикаторами различных геологических, геохимических, биохимических и других процессов. Важным представляется изучение распространения отдельных микроэлементов как по площади морских и океанических бассейнов (с целью изучения процессов миграции и накопления элементов), так и внутри осадочной толщи (для изучения процессов диагенетического перераспределения элементов в осадке, а также геохимической обстановки в прошлые геологические эпохи).

Совершенно особый вид морских донных отложений представляют железомарганцевые конкреции. Многие участки шельфа Мирового океана и внутренних морей, покрытые железомарганцевыми конкрециями, уже сегодня представляют интерес с точки зрения добычи целого ряда полезных ископаемых. В то же время механизм образования железомарганцевых конкреций в процессе формирования донных отложений во многом еще не ясен. Изучение микроэлементного состава конкреций, особенно в комплексе с другими объектами морской среды (вода, взвесь, живые организмы), возможно, помогут выяснить механизм и закономерности их образования и накопления.

Образцы донных отложений, поступающие на анализ, представляют собой мелкодисперсный порошок. Количество вещества обычно достаточно

для приготовления параллельных проб, что позволяет обеспечить необходимую статистическую точность анализа.

Методика подготовки проб к облучению и измерению  $\gamma$ -спектров аналогична описанной выше. Характеристики методики анализа морских донных отложений и железо-марганцевых конкреций приведены в табл. 8.

Таблица 8  
Характеристики методики анализа морских донных отложений

Донные отложения			Железо-марганцевые конкреции		
Элем.	Концентрация, г/г	Пр.опред., г/г	Элем.	Концентрация, г/г	Пр.опред., г/г
Ce	$(10+100) \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	Ba	$(1,0+20) \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Yb	$(1,0+10) \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	Th	$(0,5+100) \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$
Lu	$(1+10) \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$	Cr	$(4,0+200) \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
Cr	$(10+200) \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Hf	$(0,5+10) \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$
Th	$(1+50) \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	Sr	$(2,0+50) \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Hf	$(1+10) \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	Sc	$(1,0+20) \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-7}$
Ba	$(2+10) \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Fe	$(50+500) \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$
Cs	$(1+10) \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	Co	$(1+1000) \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$
Se	$(1+100) \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$	Eu	$(0,1+10) \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$
Rb	$(0,5+50) \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	La	$(5+200) \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Ta	$(0,5+5) \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	Sb	$(1+50) \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$
Fe	$(1+100) \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$			
Co	$(0,6+200) \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$			
Eu	$(0,3+5) \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$			
La	$(2+100) \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$			
Sb	$(1+20) \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$			
Sr	$(2+20) \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$			

## Список литературы.

1. Меднис И.В. Гамма-излучение радионуклидов, применяемых в нейтронно-активационном анализе: Справочник. - Рига: Зинатне, 1987. - 212 с.
2. Гусев Н.Г., Дмитриев Н.П. Квантовое излучение радиоактивных нуклидов. - М.: Атомиздат, 1977. - 396 с.
3. Allan A., Born H.J., Kim J.-I. Thermal and epithermal neutron activation analysis using the monostandard method // Journal of Radioanalytical Chemistry. - 1973. - Vol. 15. - P. 535-546.
4. Дубинская Н.А. Моностандартный метод инструментального нейтронно-активационного анализа биологического материала // Активационный анализ. - Рига: Зинатне, 1976. - С. 23-31.
5. Справочник по изотопной геохимии / Э.В. Собонович, Е.Н. Бортицкий, О.В. Цюнь, Л.В. Кононенко. - М.: Энергоиздат, 1982. - 241 с.
6. Верещинский И.В., Пикаев А.К. Введение в радиационную химию. - М., 1963. - 49 с. - (Препр./АН СССР, ИФХ).
7. Тустановский В.Т. Оценка точности и чувствительности активационного анализа. - М.: Атомиздат, 1976. - 183 с.
8. Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. - М.: Мысль, - 1983. - 272 с.
9. Вирцавс М.В. Концентрирование микроколичеств тяжелых металлов соосаждением с  $\alpha$ -В-дихинолилдисульфидом и его производными: Дис... канд. хим. наук. - Рига, 1980. - 295 с. - Машинопись.
10. Барчук Н.Ф., Булкин В.С., Огородник А.Ф. и др. Экстракционно-нейтронно-активационный метод определения ртути, сурьмы, кадмия, серебра, кобальта, цинка и хрома в воде Черного моря // Методики анализа морских вод: Тр. сов.-болг. сотрудн. - Л.: Гидрометеоиздат, 1981. - С. 83-88.

Научное издание

БАРЧУК Илья Федорович  
БУЛЖИН Владимир Сергеевич  
ОГОРОДНИК Анатолий Фомич  
ТРИШИН Владимир Васильевич

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ  
МОРСКОЙ СРЕДЫ

Редактор Л.Н.Троян

Подп. в печ. 27. 12. 94. Формат 60 x 90/16. Бум.офс. Офс.печ.  
Усл. печ. л. 1,4. Уч.-изд.л. 1,2. Тираж 150 экз. Заказ 7  
Цена 280 крб.

---

СКТБ с ЭП Института ядерных исследований НАН Украины  
252028, Киев-28, проспект Науки, 47

---

