

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Au В ПРОБАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ $(\gamma, \gamma)^m$ РЕАКЦИИ И ИНТЕГРАЛЬНЫХ СЕЧЕНИЙ

Э.Л. Купленников¹⁾, С. Н. Афанасьев¹⁾, В.В. Красильников²⁾

¹⁾Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая 1, 61108 Kharkov, Ukraine
e-mail: kupl@kipt.kharkov.ua

²⁾Белгородский Государственный Университет, ул. Победы 85, 308015 Белгород, Россия
e-mail: kras@bsu.edu.ru

Рассмотрена возможность применения ускорителя электронов (УЭ) для анализа рудных проб на золото. Результаты основаны на использовании $^{197}\text{Au}(\gamma, \gamma')^{197m}\text{Au}$ реакции, экспериментальных интегральных сечений возбуждения изомера активационными уровнями и моделирования по методу Монте-Карло (GEANT3.21).

Ключевые слова: электронный ускоритель, фотоны, неупругое рассеяние, фото-возбуждение, гамма-активационный анализ, золото, изомер, геологические пробы, концентрация, чувствительность анализа.

Введение

Золото (Au) – редкий металл. Поэтому для определения концентрации Au в геологических пробах при поисках, разведке и разработке месторождений необходимо использовать методы с максимальной чувствительностью, точностью, экономичностью и высокой производительностью. Примером успешного решения данной задачи является применение для анализа нейтронно- и гамма- активационной методик:

а) Методика, использующая $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ реакцию. Активация образцов осуществляется резонансными нейтронами. Методика разработана и применена в работе [1]. Нейтроны получены на микротроне МТ-16 при энергии электронов $E_e = 16$ МэВ и среднем токе $I_e = 25$ мкА. Предел обнаружения Au не хуже 0.1 г/т. Время облучения $t_{irr} \sim 10$ часов и охлаждения $t_c \sim 95$ часов. Производительность метода 264 анализа в сутки.

б) Методика, использующая реакцию $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$. Активация осуществляется тепловыми нейтронами. Данная методика применена в [2]. Показано, что использование микротрона с энергией 20-24 МэВ и током $I_e = 15$ мкА обеспечивает анализ проб на содержание Au с пределом обнаружения ≥ 0.1 г/т. Чувствительность анализа падает, если в образцах много Na, Mg, Sb, As. Время $t_{irr} \sim 2$ часа и $t_c \sim 24$ часа. Производительность метода ~ 40 анализов в смену.

в) Наибольшая чувствительность нейтронно-активационного анализа $\leq 10^{-9}$ г/г достигается на ядерных реакторах. Реактор мощностью 1 МВт обеспечивает поток нейтронов $\geq 10^{13}$ см⁻²с⁻¹. При этом $\sim 90-95\%$ потока составляют тепловые нейтроны. Такой анализ, однако, имеет ограниченное применение из-за мощного фона наведенной активности в элементах матрицы.

г) Методика, использующая реакцию $^{197}\text{Au}(\gamma, n)^{196}\text{Au}$. Активация проводится тормозными фотонами. В работе [3] данная методика задействована для определения содержания Au в рудах Украины. С этой целью использовался линейный УЭ (ЛУЭ), работающий в диапазоне энергий 16-25 МэВ, токов 0.1-1 мА и временем облучения от 1 часа до нескольких дней. Достигнут порог детектирования Au 0.03-0.1 г/т для большинства исследованных руд за исключением образцов с высоким содержанием Mn, где порог оказался 1-1.5 г/т. Масса облучаемых проб $M_{пр} \leq 500$ г. Время охлаждения $\sim 5-10$ часов. Производительность метода ~ 50 анализов в смену.

д) Методика, использующая $^{197}\text{Au}(\gamma,\gamma')^{197\text{m}}\text{Au}$ реакцию (период полураспада $^{197\text{m}}\text{Au}$ $T_{1/2} = 7.73$ с; энергия изомерного состояния 409.1 кэВ, регистрируемая γ -линия спектра $E_\gamma = 279.0$ кэВ). Активация образцов осуществляется тормозными фотонами. Ниже даны примеры наиболее информативных исследований. В работе [4] анализы выполнены на ЛУЭ при $E_e = 4.2$ МэВ и $I_e = 50-65$ мкА. Время $t_{\text{irr}} \sim 47$ с. Пороговая чувствительность определения содержания золота, рассчитанная для случая 99.7% доверительной вероятности, 30 г/т. Практическое применение метода рассмотрено в [5], где применен микротрон МТ-13. Энергия $E_e = 6$ МэВ, $I_e = 80$ мкА, $M_{\text{пр}} = 50-130$ г. Время t_{irr} , t_c и время измерения $t_m - 30, 3$ и 20 с соответственно. Порог детектирования Au ~ 1 г/т. В работе [6] анализ проведен на микротроне МТ-16 при энергии $E_e = 9$ МэВ и $I_e = 30$ мкА. Вес образцов 100-200 г. Время t_{irr} , t_c и $t_m - 18, 3$ и 18 с соответственно. Пороговая чувствительность определения золота в пробах руд кварц-карбонатного состава, руд с большим содержанием сульфидных минералов и руд с повышенным содержанием естественных радиоактивных элементов получена 3, 7 и 5 г/т соответственно.

На базе перечисленных выше лабораторных исследований создан действующий промышленный фотоядерный аналитический комплекс «Аура» [7]. Применение ЛУЭ с энергией 8 МэВ, навески 500 г, состоящей из дробленой породы с диаметром частиц ~ 1 мм, времени t_{irr} , t_c и $t_m - 15, 3$ и 15 с соответственно, двух однокристалльных γ -спектрометров NaI(Tl) диаметром 150 и высотой 100 мм обеспечивает предел определения золота 0.2-0.5 г/т в рудах различного состава. Проектная производительность комплекса 400 образцов в смену.

В 1992 г. на тормозном пучке ЛУЭ S-DALINAC проведены детальные исследования короткоживущих изомеров, включая Au, в интервале граничных энергий тормозного спектра $E_{\gamma\text{max}} = 2-7$ МэВ [8]. В результате найдены 4 активационных уровня, дающих наибольший вклад в заселение изомера, их энергии возбуждения E_j , а также интегральные сечения возбуждения изомера через j -ый активационный уровень. Оказалось, что величины интегральных сечений $\geq 10^{-26}$ см²кэВ, что в 1000 раз больше, чем в большинстве исследованных ранее $(\gamma,\gamma')^m$ реакций. Полученные результаты давали возможность оценить количество активированных ядер $^{197\text{m}}\text{Au}$, которые образовались в результате облучения исследуемого материала, по новой методике.

Проведенный нами анализ результатов [4-7] показал, что наблюдается заметный разброс в выборе основных параметров анализа: энергия электронов $E_e = 4.2-9$ МэВ, масса проб $M_{\text{пр}} = 10-500$ г, время облучения $t_{\text{irr}} = 2T_{1/2}-6T_{1/2}$ и т.д. Поэтому в настоящей работе рассмотрена возможность применения УЭ для экспресс-анализа природных и технологических материалов на наличие золота с учетом результатов экспериментальных и теоретических исследований, данных о числе и энергии активационных уровней, интегральных сечениях возбуждения изомера $^{197\text{m}}\text{Au}$ через активационные уровни, а также достижений в области оптимизации.

1. Выбор рабочих параметров

При определении оптимальных условий проведения активационного анализа важную роль играет селективность, т.е. способность анализа выделять ядра искомого элемента на фоне остальных ядер, присутствующих в образце. На Рис. 1 [9] показана зависимость удельной селективности обнаружения золота в кварцевой породе от граничной энергии тормозного спектра $E_{\gamma\text{max}}$ для четырех значений времени облучения. Кривые 1-4 соответствуют $t_{\text{irr}} = T_{1/2}, 3T_{1/2}, 5T_{1/2}, 7T_{1/2}$.

Видно, что наибольшая удельная селективность наблюдается при $E_{\gamma\text{max}} = 8.5$ МэВ для любых t_{irr} и растет с уменьшением времени активации. Из последнего утверждения вовсе не следует, что наилучшие условия для анализа будут обеспечены малым t_{irr} .

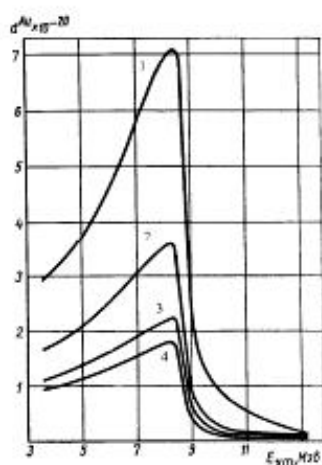


Рис. 1. Зависимость удельной селективности Au от $E_{\gamma_{\max}}$.

Предлагаемое размещение активационного оборудования на выходе УЭ представлено на рис. 2. Обозначения на рисунке: 1, 4 – фольги из Ti по 50 мкм каждая; 2 – два слоя воды по 1.5 мм; 3 – конвертор из Au; 5 – слой воздуха 5 мм; 6 – золотосодержащая смесь; 7 – Al контейнер, 8 – крышка из полиэтилена.

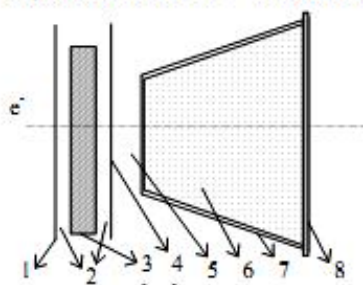


Рис. 2. Блок-схема активационного оборудования

расчета (диаметра кристалла γ -спектрометра), а высота конуса – в предположении, что средняя длина свободного пробега фотона $L = 1/\mu$, где μ – линейный коэффициент ослабления γ -излучения в веществе, с энергией 279.0 кэВ больше толщины золотосодержащей смеси в контейнере.

Доставка активированного образца к γ -спектрометру может быть решена тремя способами. 1. Использовать пневмотранспортную систему. 2. Применить прецизионный транспортер, который доставит образец к детектору и одновременно установит очередную пробу на место облучения. 3. Сбрасывать контейнер в вертикальный канал (см. описание в [7]), ведущий к блоку измерения. Отключение УЭ во время охлаждения и измерения даст возможность убрать основной γ -фон элементов матрицы образца и электромагнитные помехи во время регистрации спектра остаточной активности.

2. Выход реакции

В работе предполагалось, что золото находится в породе, состоящей из двуокиси кремния SiO_2 . Это связано с тем, что практически любой геологический образец содержит в своем составе кремний и кислород. Окиси и силикаты Na, Mg, Al, Ca, Fe, J составляют почти 99% руд земной коры [3].

Выбор времени облучения определяется в конечном счете чувствительностью анализа. Кроме того, в [9] показано, что поскольку $T_{1/2}$ Au меньше периодов полураспада основных мешающих элементов, время доставки пробы к γ -спектрометру необходимо уменьшать до минимума. Поэтому в данной работе: 1) за основу взята энергия $E_e = 8.5$ МэВ. Однако, т.к. электроны при прохождении выходной фольги УЭ и слоя воды теряют ~ 200 кэВ, для дальнейших оценок начальная энергия пучка электронов увеличена до 8.7 МэВ; 2) время t_{irr} , t_c и t_m выбрано исходя из опыта работ [1-4] 16, 3 и 19 с соответственно. Данный режим работы позволяет с учетом технологических перерывов облучать и исследовать ≥ 300 проб в смену. Сразу же отметим, что температура пробы за одну экспозицию при среднем токе 1 мА (диаметр пучка на конверторе 5 мм) возрастает примерно на 20°C относительно начального значения, т.е. дополнительное охлаждение образца не требуется.

В связи с наибольшим порогом эмиссии нейтрона по сравнению с традиционными металлами Ta и W в качестве конвертора используется золото. Оптимальная толщина диска 1 мм определена по результатам математического моделирования. Контейнер многоразового использования для дробленой массы исследуемого материала, представляет собой усеченный прямой конус из Al с толщиной стенок 1 мм и полиэтиленовой крышки толщиной 1 мм. Высота конуса $h = 40$ мм, малый r и большой радиус R равны 20 и 35 мм соответственно. Оптимальная величина малого (большого) радиуса определена на основе модельного

Для вышеописанных параметров внутренний объем контейнера равен 97.39 см^3 . При плотности измельченного образца 0.8 г/см^3 (средняя плотность золотосодержащей смеси [2]), вес содержимого контейнера 77.9 г , а масса золота (при условии его содержания в смеси 1 г/т) $0.779 \times 10^{-4} \text{ г}$, что соответствует числу ядер золота на см^2 $N_A^{\text{Au}} = N_T = 0.979 \times 10^{16}$.

Число активированных ядер N_f находилось, используя выражение для нормированного выхода реакции $(\gamma, \gamma')^m$ [10]:

$$Y(E_{\gamma, \text{max}}) = \frac{N_f}{N_T N_e} = \sum_j (\sigma\Gamma)_{\text{ин}}^j N(E_j, E_{\gamma, \text{max}}), \quad (1)$$

где N_e – число электронов, прошедших через конвертор, $(\sigma\Gamma)_{\text{ин}}^j$ – интегральное сечение возбуждения изомера через промежуточный уровень j , $N(E_j, E_{\gamma, \text{max}})$ – спектральная интенсивность фотонного поля в единичном интервале энергий для $E_{\gamma, \text{max}}$. Величина $N(E_j, E_{\gamma, \text{max}})$ рассчитывалась для индивидуальной геометрии облучения в коде

GEANT3.21. Оценка N_f выполнена со статистикой 10^6 , интервалом группирования 10 кэВ и экспериментальными интегральными сечениями [8], приведенными в табл. Согласно (1) число возбужденных ядер в изучаемой реакции $^{197}\text{Au}(\gamma, \gamma')^{197\text{m}}\text{Au}$ равно 7822.

Активационные уровни и интегральные сечения.

$E_j, \text{ МэВ}$	$(\sigma\Gamma)_{\text{ин}}^j, (10^{-29} \text{ см}^2 \text{ кэВ})$
1.7 ± 0.3	70 ± 30
2.5 ± 0.1	500 ± 50
3.2 ± 0.1	4500 ± 500
4.2 ± 0.2	20000 ± 4000

3. Эффективность системы

Для оценки числа γ -квантов с $E_{\gamma} = 279.0 \text{ кэВ}$, которые реально будут зарегистрированы γ -спектрометром, необходимо ввести поправки на наложение импульсов, просчеты и эффективность системы. В качестве детектирующей системы рассматривался спектрометрический блок 6931-20 с блоком БДЭГ2-39 и кристаллом NaJ(Tl) $150 \times 100 \text{ мм}$.

В случае, когда учитываются только события с полным поглощением энергии, полная эффективность равна [11]:

$$\varepsilon_{\Pi} = \varepsilon_{\text{ГЕОМ}} \varepsilon_{\text{ПОГЛ}} \varepsilon_{\text{ОБР}} \varepsilon_{\text{СОБ}}, \quad (2)$$

где $\varepsilon_{\text{ГЕОМ}}$ – доля от полного числа фотонов, вылетающих в телесный угол 4π , попадающих на детектор. $\varepsilon_{\text{ГЕОМ}}$ – получена путем математического моделирования. Поверхность NaJ(Tl) относительно поверхности пробы находилась на расстоянии 3 мм . Согласно расчету, на кристалл диаметром 150 мм попадает 34.7% γ -квантов с $E_{\gamma} = 279.0 \text{ кэВ}$, т.е. $\varepsilon_{\text{ГЕОМ}} = 0.347$.

$\varepsilon_{\text{ПОГЛ}}$ – учитывает влияние промежуточных материалов, которые поглощают часть излучения перед тем, как фотоны попадут на детектор. Математический вид коэффициента:

$$\varepsilon_{\text{ПОГЛ}} = \exp\left[-\sum \mu_i(E_{\gamma}) \rho_i x_i\right], \quad (3)$$

где μ_i , ρ_i и x_i – массовый коэффициент поглощения, плотность и толщина i -го промежуточного материала.

Чтобы попасть на детектор, фотон с энергией 279.0 кэВ должен пройти 1 мм полиэтилена, слой воздуха 1 мм и Al фольгу толщиной 1 мм . Массовые коэффициенты поглощения и плотность элементов взяты в [12,13]. В результате $\varepsilon_{\text{ПОГЛ}} = 0.96$.

$\varepsilon_{\text{ОБР}}$ – доля γ -квантов, излученных самим образцом, реально покидающих исследуемый материал. Согласно [11]:



$$\varepsilon_{OBR} = \frac{1 - \exp[-(\mu\rho x)]}{(\mu\rho x)}, \quad (4)$$

где μ , ρ и x – массовый коэффициент поглощения, плотность и толщина материала. В данной работе считается, что смесь элемента, испускающего γ -излучение, с элементами матрицы образца, достаточно равномерна и однородна по составу и плотности. Кроме того, частицы, испускающие фотоны, малы и поэтому самоослабление внутри отдельных частиц пренебрежимо мало. Эти требования гарантируют, что линейный коэффициент ослабления имеет одно значение в достаточно большом диапазоне и его можно использовать для количественного расчета. Оценка ε_{OBR} проведена с массовым коэффициентом поглощения и плотностью [12,13] для химического соединения SiO_2 . Величина $\varepsilon_{OBR} = 0.72$.

ε_{COB} – вероятность того, что γ -квант, который попадает в детектор, даст импульс в пик полного поглощения. Простейшим образом эту эффективность можно получить из стандартной формулы поглощения, которая не учитывает тот факт, что пик полного поглощения может также содержать события многократного комптоновского рассеяния:

$$\varepsilon_{COB} = 1 - \exp(-\mu\rho x), \quad (5)$$

где μ – массовый коэффициент ослабления, ρ (x)- плотность (толщина) чувствительного материала детектора.

Массовый коэффициент поглощения рассчитан для химического соединения NaJ, поскольку примесь Tl в сцинтилляционном кристалле NaJ(Tl) $\sim 0.1\%$ и его вклад в величину μ пренебрежимо мал. Плотность NaJ 3.67 г/см^3 взята в [14]. В результате $\varepsilon_{COB} = 0.99$.

Таким образом полная эффективность детектирующей системы $\varepsilon_{\Pi} = 0.237$. Поправки на наложение импульсов и просчеты не учитывались.

4. Обсуждение результатов

Известное количество активированных ядер N_f позволяет оценить число реальных фотонов в площади фотопика S_{γ} , которые будут зарегистрированы γ -спектрометром. Для этого необходимо ввести [9, 14] поправки, учитывающие распад ядер за время облучения $(1 - e^{-\lambda t}) = 0.76$, охлаждения $e^{-\lambda t_c} = 0.76$, измерения $(1 - e^{-\lambda t_m}) = 0.82$, поправку, связанную с интенсивностью γ -линии $I_{\gamma} = 0.71$, полную эффективность детектора $\varepsilon_{\Pi} = 0.237$, а также зависимость от постоянной распада $\lambda = 0.0897$. В результате $S_{\gamma} \sim 7000$.

Таким образом, при энергии электронов 8.7 МэВ и среднем токе 1 мА количество фотонов с энергией 279.0 кэВ, которое должен в идеальном случае зарегистрировать детектор после облучения пробы с содержанием Au 1 ppm, ~ 7000 , а при концентрации 0.1 г/т $S_{\gamma} \sim 700$. Кроме того, расчеты свидетельствуют о возможности надежного определения минимальной концентрации золота для промышленного сырья $\sim 1 \text{ г/т}$ [7] при снижении тока до величины 50 мкА ($S_{\gamma} \sim 350$). Полученные результаты согласуются с данными работ [6,7].

Чувствительность анализа может быть улучшена, если увеличить массу пробы до $\sim 500 \text{ г}$, использовать два однокристалльных γ -спектрометра NaJ(Tl) или применять полупроводниковые γ -детектора из сверхчистого германия с большим чувствительным объемом.

Выводы

Представленные результаты основаны на использовании экспериментальных интегральных сечений возбуждения изомера золота через активационные уровни и мате-

матического моделирования по методу Монте-Карло (код GEANT3.21). Показано, что предложенный метод оценки выхода ядер ^{197m}Au для обнаружения золота в природных и технологических материалах, дает разумные результаты, согласующиеся с экспериментальными данными, и может быть использован для практического применения.

Литература

1. Белов, А.Г. Методика определения содержания золота в геологических образцах с использованием резонансных нейтронов [Текст] / А.Г. Белов и др. // Препринт ОИЯИ 18-80-841. Дубна. 9 с.
2. Зуван, П. Методика определения золота в золотосодержащих образцах с использованием замедленных нейтронов [Текст] / П. Зуван, Б. Отгоолой, З. Дамдинсурен // Письма в ЭЧАЯ. 2005. Т. 2. № 6(129). С. 58-63.
3. Dikiy, N.P. Use of accelerators in geology, medicine, isotopes production and atomic-power energetics [Текст] / N.P. Dikiy, A.N. Dovbnja, N.A. Skakun et al. // Problems of Atomic Science and Technology. 2001. № 1. Series: Nucl. Phys. Invest. (37). P. 26-35.
4. Аббосов, О. Гамма- и нейтронно-активационный анализ с применением ускорителя электронов на 4,2 МэВ [Текст] / О. Аббосов, С. Кодир, Л.П. Старчик // Сб. Ядернофизические методы анализа веществ. 1971. М. Атомиздат. С. 244-250.
5. Берзин, А.К. Практические возможности применения реакции неупругого рассеяния γ -квантов для элементного анализа пород и руд. [Текст] / А.К. Берзин, Ю.В. Груздев, В.В. Сулин // Сб. Ядернофизические методы анализа веществ. 1971. М. Атомиздат. С. 236-244.
6. Капица, С.И. О применении микротрона для экспрессного γ -активационного анализа рудных проб на золото [Текст] / С.И. Капица, Ю.Т. Мартынов, В.В. Сулин, Ю.М. Ципенюк // Атомная Энергия. 1973. Т. 34. Вып. 3. С. 199-200.
7. Бурмистренко, Ю.Н. Фотоядерный анализ состава вещества. [Текст] / Ю.Н. Бурмистренко // 1986. М. Энергоатомиздат. 200с.
8. Collins, C.V. Common threshold and role of deformations in the photoexcitation of isomers [Текст] / C.V. Collins, J.J. Carroll, K.N. Taylor et al. // Phys. Rev. C. 1992. V. 46. N. 3. P. 952-960.
9. Давыдов, М.Г. Селективность γ -активационного анализа [Текст] / М.Г. Давыдов, В.А. Щербаченко // Атомная Энергия. 1969. Т. 27. Вып. 3. С.205-208.
10. Shevchenko, O.S. Excitation of isomer in $^{115}\text{In}(\gamma,\gamma')^{115m}\text{In}$ reaction [Текст] / O.S. Shevchenko, A.N. Dovbnja, E.L. Kuplennikov et al. // Problems of Atomic Science and Technology. Series: Nuclear Physics Investigation. 2005. 6(45). P. 30-34.
11. Passive Nondestructive Assay of Nuclear Materials. Edited by D. Reilly, N Ensslin, H. Smith and S. Kreiner, 1991. 436 p.
12. О.Ф. Немец, Ю.В. Гофман Справочник по ядерной физике. Киев. Наукова Думка.1975. 415 с.
13. Eidelman, S. Particle Physics booklet. [Текст] / S. Eidelman et al. // Phys. Lett. B. V.592. No 1. 320 p.
14. Yhiep, T.D. Activation method for measurement of bremsstrahlung photon flux produced by electron accelerator [Текст] / T.D. Yhiep, T.T. An, T.D. Phu et al. // Письма в ЭЧАЯ. 2005. Т. 2. № 4. С. 53-59.

FINDING CONTENT OF Au IN SAMPLES BY $(\gamma,\gamma')^m$ REACTIONS AND INTEGRAL SECTIONS

E.D. Kuplennikov¹⁾, S.N. Afanas'ev¹⁾, V.V. Krasil'nikov²⁾

¹⁾National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology",

Akademicheskaya St. 1, 61108 Kharkov, Ukraine

e-mail: kupl@kipt.kharkov.ua

²⁾Belgorod State University, Pobeda St. 85, 308015 Belgorod, Russian

e-mail: kras@bsu.edu.ru

In this work, it is considered the possibility of applying an electron accelerator to control gold test in ore samples. The results are based on the $^{197}\text{Au}(\gamma,\gamma')^{197m}\text{Au}$ reaction, experimental integral sections of isomer excitation by activation levels and Monte-Carlo modeling (GEANT3.21).

Key words: electron accelerator, photons, inelastic scattering, photoexcitation, gamma-activation analysis, gold, isomer, geological sample, concentration, analysis sensibility.