

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД С ПОМОЩЬЮ НЕЙТРОННО - АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Ч.С.Алиев¹, Ф.А.Алиев^{1,2}

¹ Институт геологии и геофизики, НАНА

² Объединенный институт ядерных исследований, Россия

Ключевые слова: элементный состав горных пород, нейтронный активационный анализ

Введение

Нейтронные методы в геофизике с каждым годом находят все больше применения для решения разнообразных задач, связанных главным образом с изучением содержания в породах ряда элементов. На основе применения нейтронного излучения в ядерной геофизике разработан целый ряд методов. Одним из этих методов является метод нейтронно-активационного анализа (НАА) [1]. В данный момент нейтронно активационный анализ находит широкое применение в геологии, экологии и других направлениях исследований. В 1934 г. Э.Ферми впервые наблюдал активацию различных элементов с помощью нейтронов. Далее в 1936 г. Г. де Хевеши и Х. Леви (G. de Heversey, H. Levi) впервые применили это явление для определения содержания элементов в образцах. Достоинством НАА является его высокая чувствительность и точность определения концентрации элементов, входящих в состав исследуемой породы, особенно в отношении некоторых микроэлементов. НАА — является одним из самых передовых аналитических методов, а с 2007 года признан как референтный (primary) аналитический метод.

НАА является количественным и качественным методом для точного определения ряда основных и микроэлементов в разных типах образцов. Метод НАА, основан на использовании ядерных реакций, индуцируемых нейтронами, что позволяет одновременно производить определение элементов, входящих в состав породы, с точностью до нескольких мкг/кг геологической породы.

В ОИЯИ в лаборатории нейтронной физики (ЛНФ) им. И.М. Франка работы по нейтронному активационному анализу

(НАА) проводятся на импульсном быстром реакторе ИБР-2 с использованием радиоаналитического комплекса «Регата».

Материалы и метод исследования

Исследуемые геологические образцы были отобраны из естественных разрезов юго-восточного окончания Большого Кавказа на запланированном маршруте [2]. Эти образцы являются эрозийными с включением обуглившихся растительных остатков, бордовый коричневый, темно и светло бурый жирные слоистые глины.

НАА является методом определения элементного состава вещества, основанный на измерении гамма излучения, появившимися после облучения нейтронами. Основным процессом взаимодействия нейтронов с ядрами, приводящим к образованию нестабильных ядер, является радиационный захват. В результате радиационного захвата нейтронов ядрами мишени с номером Z и атомным весом A образуются ядра $(Z, A+1)$ в возбужденном состоянии (рис. 1) [3].

Далее происходит распад на возбужденное со-

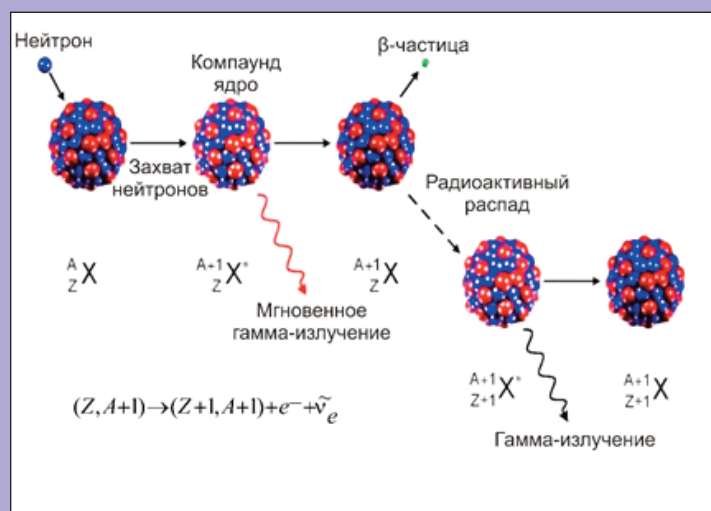


Рис. 1. Схема нейтронного захвата и последующего распада ядер

стояние конечного ядра, испускаются гамма кванты определенных энергий, характерных для данного ядра. Эти гамма кванты регистрируются детектором с хорошим разрешением, определяется их энергия и число отсчетов детектора для определенной линии. По этим данным и известному из литературы сечению захвата определяется масса элемента (Z, A), содержащегося в образце.

Существует несколько различных методов проведения нейтронно - активационного анализа. На реакторе ИБР-2 используется относительный метод НАА. В относительном методе облучаются анализируемый образец и стандарт. Значения концентраций элементов в стандарте известны и сертифицированы. Далее измеряются спектры наведённой активности и вычисляются значения активностей изотопов в образце и в стандарте.

Конечный результат НАА – концентрация элементов в образце – рассчитывается путём пропорционального сравнения активностей одинаковых изотопов в образце и в стандарте и известных концентраций элементов в стандарте.

Подготовка образцов к облучению проводится в специально оборудованной химической лаборатории. Для каждого вида материала образцов существуют свои правила пробоподготовки, основными этапами которых являются удаление влаги из образца, измельчение, взвешивание и упаковка. Образцы сушат, а затем упаковывают в полиэтилен для определения короткоживущих изотопов (КЖИ) или алюминиевые чашки для определения долгоживущих изотопов (ДЖИ) [4].

На реакторе ИБР-2 создана установка “Регата”. Она включает в себя пневмотранспортную систему для облучения образцов вблизи активной зоны реактора, где средняя плотность тепловых нейтронов равно 10^{12} н/(см²сек) (рис. 2).

Во время измерений наведённого гамма-излучения использовался полупроводниковый

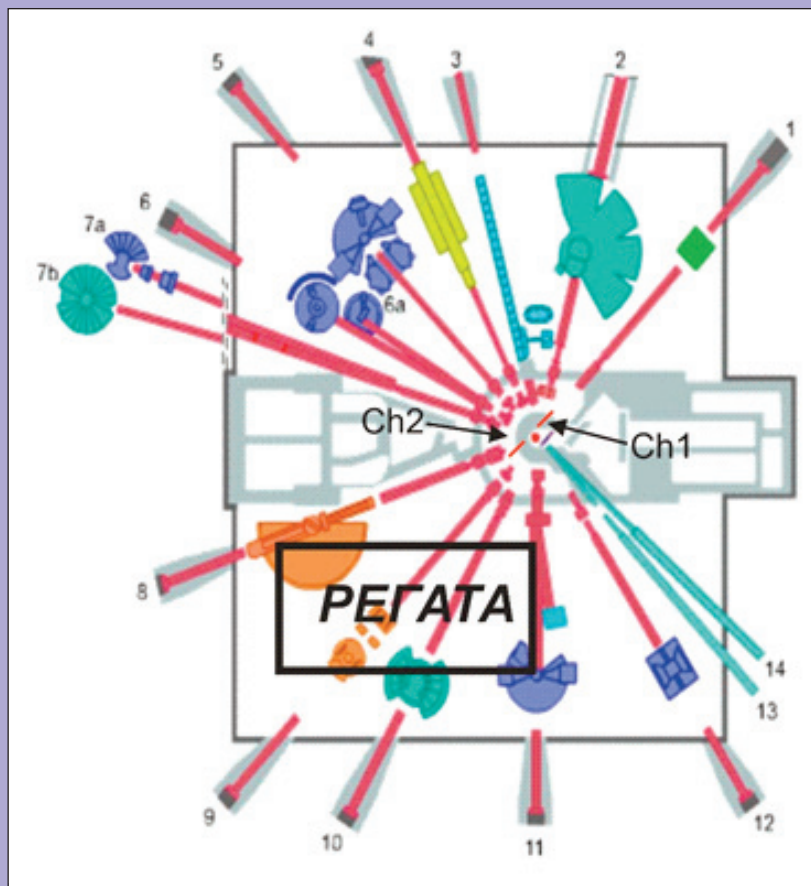


Рис. 2. Общий вид реактора ИБР-2

детектор из сверхчистого германия. Разрешение детекторов равно 2,1 кэВ для γ -линии 1332,4 кэВ ^{60}Co с эффективностью регистрации 100 % относительно 3x3" детектора NaI для той же линии [5]. Для накопления и обработки спектров используется программа «Genie-2000». При анализе спектров программа «Genie-2000» осуществляет поиск пиков, рассчитывает их площадь, проводит идентификацию радиоактивных изотопов, содержащихся в исследуемом образце, и вычисляет их активность.

Результаты и их обсуждение.

В таблице 1 приведены содержания основных породообразующих оксидов в массовых процентах, в таблицах 2А и 2Б приведены содержания микроэлементов в мкг/кг, которые определялись с помощью НАА. Для сравнения в этих же таблицах представлены соответствующие значения верхней континентальной коры [6], постархейских австралийских сланцев [6] и глинистых сланцев Северной Америки [7].

Таблица 1. Концентрация основных элементов (в качестве оксидов) в породах (в %).

Компонент	Геологические породы									
	N ₁ ГI	P ₃ ГI	P ₃ ГII	P ₃ ГIII	P ₂ ГI	P ₂ ГII	P ₂ ГIII	P ₃ ГIV	P ₃ ГV	P ₃ ГVI
Na ₂ O	2,42	2,38	1,80	2,41	2,03	1,47	1,13	1,67	1,56	1,61
MgO	1,39	1,49	1,68	1,39	1,88	1,19	1,48	1,06	1,62	1,55
Al ₂ O ₃	15,8	14,69	17,37	17,96	14,21	14,91	14,48	19,2	21,35	21,26
SiO ₂	67,31	68,48	68,92	66,56	61,23	68,52	67,27	64,28	66,16	67,97
K ₂ O	2,43	2,49	2,32	2,54	1,94	1,63	1,56	2,70	2,93	2,51
CaO	4,57	6,17	2,13	2,61	13,35	8,26	10,73	0,37	0,56	0,20
TiO ₂	0,60	0,56	0,56	0,65	0,45	0,39	0,39	0,63	0,77	0,69
MnO	0,05	0,06	0,03	0,04	0,06	0,01	0,03	0,03	0,02	0,08
FeO	4,54	2,81	4,70	5,26	4,28	3,01	2,82	9,66	4,37	3,79
CaO*	0,35	0,17	0,13	0,23	0,52	0,19	0,22	0,10	0,16	0,17
Сумма	99,14	99,14	99,54	99,45	99,46	99,42	99,93	99,62	99,38	99,67
CIA	68,48	67,89	75,18	71,51	68,95	76,61	78,48	76,56	77,90	78,86
CIW	77,31	77,55	84,39	80,30	76,78	84,29	86,41	86,69	88,13	87,71
Компонент	Геологические породы									
	N ₁ -P ₃ ГI	N ₁ -P ₃ ГII	P ₂ ГIV	P ₂ ГV	P ₂ ГVI	P ₁ ГI	UCC	NASC	PAAS	
Na ₂ O	1,55	1,29	1,81	2,27	2,45	1,15	3,27	1,14	1,2	
MgO	1,63	1,84	1,75	1,75	1,37	1,24	2,48	2,86	2,2	
Al ₂ O ₃	20,1	19,88	18,89	20,89	21,13	15,15	15,4	16,9	18,9	
SiO ₂	68,27	67,48	69,52	60,87	65,27	60,73	66,62	64,08	62,8	
K ₂ O	2,72	2,80	2,03	3,23	3,28	1,53	2,8	3,97	3,7	
CaO	0,23	0,33	0,48	0,30	0,15	16,91	3,59	3,63	1,3	
TiO ₂	0,82	0,24	0,58	1,31	0,85	0,26	0,65	0,7	1	
MnO	0,07	0,11	0,03	0,15	0,03	0,02	0,1	0,06	0,11	
FeO	4,22	5,14	4,25	8,57	5,21	2,47	5,04	5,09	6,5	
CaO*	0,18	0,21	0,20	0,10	0,10	0,25				
Сумма	99,64	99,14	99,38	99,38	99,76	99,51	99,85	98,43	97,71	
CIA	77,49	78,14	77,19	73,74	73,08	79,00	48,04	67,8	70,5	
CIW	87,41	88,71	84,84	84,14	83,32	86,47	54,2	81,8	82,7	

Таблица 2А. Концентрация рассеянных элементов в породах (в мкг/кг).

Элементы	Геологические породы									
	N ₁ ГI	P ₃ ГI	P ₃ ГII	P ₃ ГIII	P ₂ ГI	P ₂ ГII	P ₂ ГIII	P ₃ ГIV	P ₃ ГV	P ₃ ГVI
Sc	10,2	9,79	26,3	25,8	18,9	11,5	12,1	21	20,6	15,8
V	20,2	40,9	154	152	120	81,2	92,5	217	245	140
Cr	113	67,4	139	138	89,9	145	86,7	120	126	108
Co	12,3	5,69	16,6	20,6	20,2	7,68	11	20,4	21	21
Ni	62,1	26,8	67,9	165	73,1	54,6	44,8	71	80	74
Zn	112	57	129	180	110	81	98	209	206	183
As	12,1	10,8	20,2	23,7	15,6	5,03	5,62	13	22	16,3
Se	0,194	1,01	0,833	0,987	<0,1	2,89	2,02	2,3	3,2	1,3
Br	76,6	20,6	13,7	24,6	93,4	4,36	8,93	18,5	19,5	7,9
Rb	147	73,5	205	196	112	94,7	93,3	140	150	123
Sr	286	240	188	182	879	491	702	118	167	104
Zr	133	313	167	235	122	116	101	187	205	157
Mo	4,85	2,62	7,72	12,1	5,26	3,05	2,97	26	42	7,8
Sb	0,844	1,01	1,54	1,59	0,885	0,357	0,372	4,7	5,5	2,73
Cs	10,4	3,9	16,8	16,5	7,63	5,17	6,52	10,4	11	8,6
Ba	479	345	425	335	506	191	181	394	593	672
La	30,8	27,7	36,8	48,9	27,9	18,1	18,8	24	36,4	21
Ce	58,5	56,9	69,7	84,8	55,8	37,8	36,2	48	81	41
Nd	23,1	24,8	28	54	25,3	13,6	16,2	22,7	33,6	16
Sm	5,18	4,95	5,97	11,7	4,58	2,73	2,81	3,41	2,15	3,3
Eu	1,61	1,47	1,92	3,88	1,56	0,871	0,942	1	0,98	0,91
Tb	0,729	0,814	0,861	1,92	0,719	0,406	0,431	0,62	0,82	0,6
Yb	2,11	2,42	2,86	4,24	1,96	1,06	1,16	2,2	2,36	1,58
Hf	5,38	10,7	6,13	6	4,12	3,34	2,75	4,55	4,9	3,9
W	2,39	1,65	2,79	2,4	2,13	1,42	1,38	3,7	4,3	5,9
Th	13,1	9,63	16,8	16	11,4	7,12	7,33	12,8	15	7,3
U	5	3,74	5,67	6,65	4,2	2,46	2,46	15,6	14,3	4,7

При выделении геохимических зон наряду с концентрациями элементов используются геохимические модули и индексы, среди которых особое место занимают индексы выветривания CIW или изменения пород CIA [8]. CIA и CIW определяются как соотношение между содержанием неподвижного оксида алюминия Al₂O₃ и подвиж-

Таблица 2Б. Концентрация рассеянных элементов в породах (в мкг/кг).

Элементы	Геологические породы								
	N ₁ -P ₃ ГI	N ₁ -P ₃ ГII	P ₂ ГIV	P ₂ ГV	P ₂ ГVI	P ₁ ГI	UCC	NASC	PAAS
Sc	17,7	17,3	13	20,7	17,7	6,8	14	14,9	16
V	165	47	211	177	211	80	97	130	150
Cr	140	29	152	157	158	139	92	125	110
Co	16	7,8	14,2	30,3	51	4,3	17,3	25,7	23
Ni	56	26	62	105	110	36,5	47	58	55
Zn	272	64	135	204	261	127	67	-	85
As	20,2	10	1,98	10,1	38	3,2	4,7	28,4	-
Se	1,47	1,7	1,4	3,1	2,11	3,7	-	-	-
Br	6	1,58	1,75	2,4	1,84	6,4	-	-	-
Rb	136	20,3	113	155	168	62	84	125	160
Sr	109	88	197	122	100	597	320	142	200
Zr	198	84	157	248	204	99	193	200	210
Mo	23	4,5	0,74	4	2,37	2	1,1	-	-
Sb	3,1	0,8	0,48	1,3	1,6	0,35	-	-	-
Cs	9,6	0,86	7,2	9,7	11	3,25	4,9	5,2	15
Ba	409	363	328	346	361	149	624	636	650
La	26	20,5	24	36	29	16	31	31	38
Ce	51	33	50	90	60	32,5	63	66,7	80
Nd	16,6	13,5	26	32	19,5	12,6	27	27,4	32
Sm	2,7	1,23	4,3	6,7	3,44	2,6	4,7	5,6	5,6
Eu	1,03	0,97	0,8	1,25	0,83	0,63	1	1,2	1,1
Tb	0,52	0,184	0,6	0,93	0,5	0,39	0,5	0,85	0,77
Yb	1,32	0,81	1,68	2,5	1,92	1,2	2	3,1	2,8
Hf	4,7	2,87	3,96	5,6	5,05	2,36	5,3	6,3	5
W	6,1	3,2	10,7	2,94	5,8	1,9	1,9	-	-
Th	9,2	6,3	9,4	11	11	4,3	10,5	12,3	14,6
U	6,7	1,6	2,04	1,93	4,3	2,34	2,7	2,7	3,1

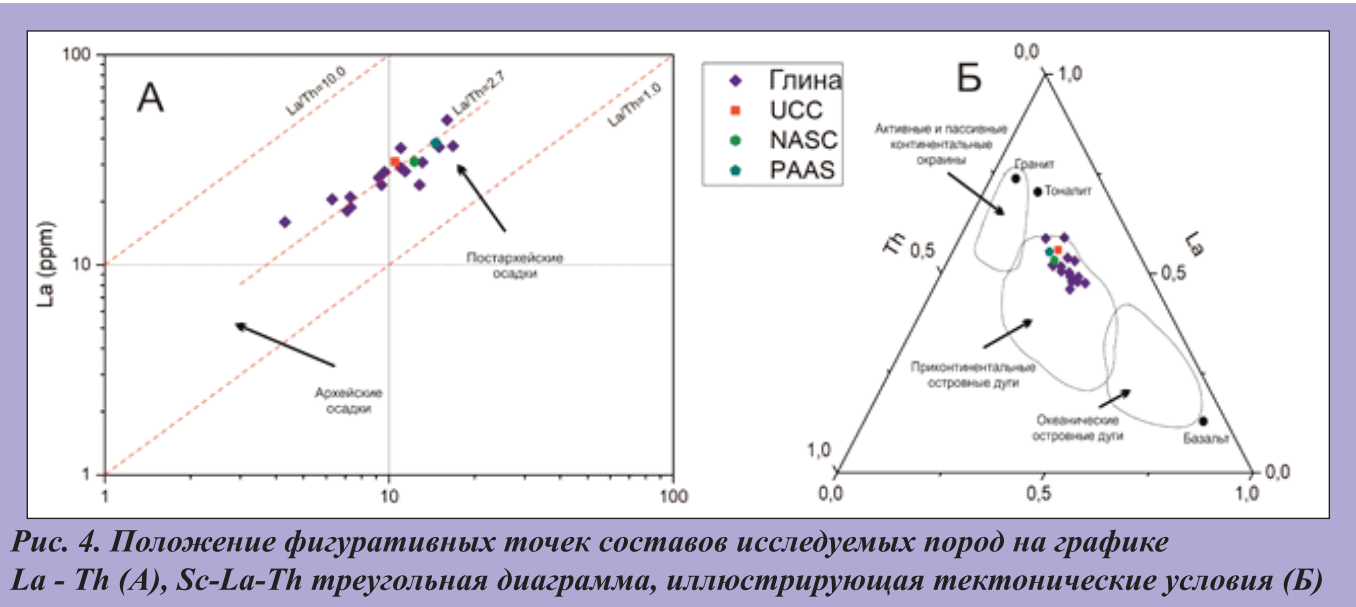
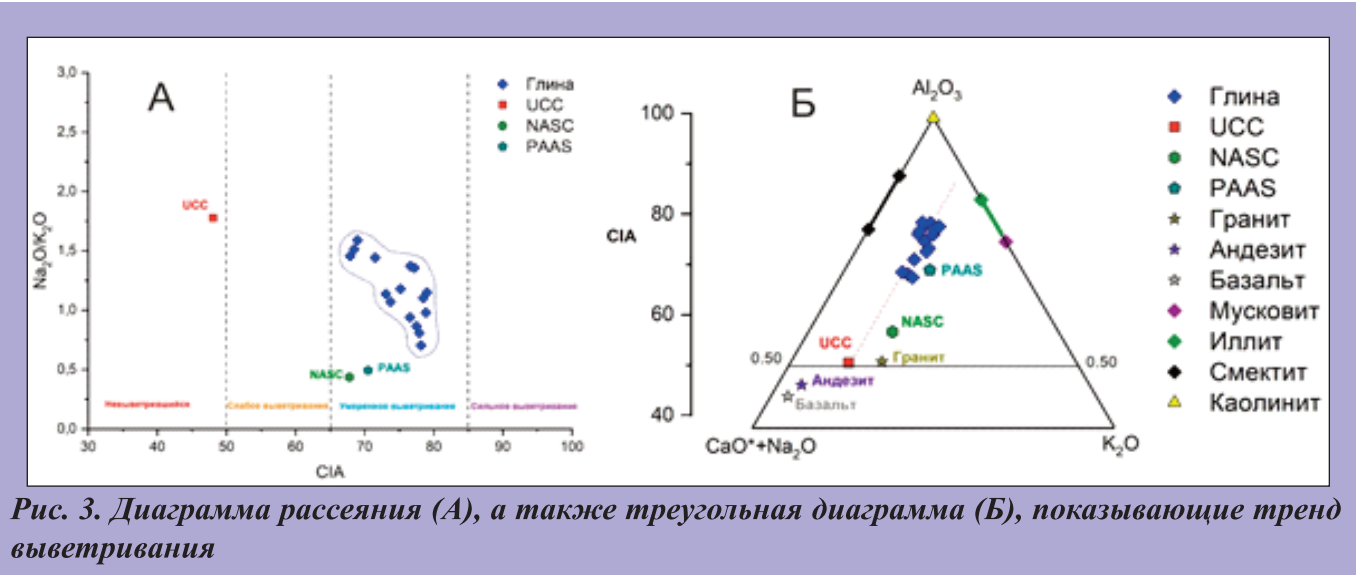
ных катионов Na^+ , K^+ и Ca^{2+} в виде оксидов в мольных пропорциях, следуя уравнению:

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + Na_2O + CaO^* + K_2O} \cdot 100$$
$$CIW = \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + Na_2O + CaO^*} \cdot 100$$

Здесь CaO^* представляет собой остаток кальция, содержащегося в силикатных минералах после того, как карбонаты были удалены кислотной обработкой. Для удаления карбонатов каждый образец обрабатывают раствором HCl . После этого твердый остаток промывают дистиллированной водой, сушат до постоянного веса.

Была построена диаграмма рассеяния между $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ и CIA [9], а также А-CN-K треугольная диаграмма [10], показывающая тренд выветривания (рис. 3А и 3Б). На рисунке 4А видно, что во время образования глинистых отложений степень зрелости поступавшей в бассейн тонкой алюмосиликокластики была умеренной. На диаграмме А-CN-K (рис. 4Б) глинистые образцы располагаются по линии субпараллельно линии А-CN, что объясняется более высокой скоростью выщелачивания Na и Ca из плагиоклаза, чем K из микроклина.

Данные по осадочным породам позволяют получить независимую оценку. Мак-Леннан и др. [11] указали на корреляцию между La и Th в тонкозернистых осадочных породах. Они считают, что это обусловлено сходным поведением р. з. э.



и Th в осадочных процессах и, следовательно, может быть использовано при оценке содержания Th в осадочных породах. Значение среднего отношения La/Th в исследуемых глинах равно 2.7, что очень близко к значению среднего отношения La/Th для UCC (2.80), NASC (2.52) и PAAS (2.60) (**рис. 4А**). Чтобы показать соответствие между микроэлементами в образцах, а также для определения палеогеодинамических обстановок, мы поместили данные на треугольную диаграмму La-Th-Sc (**рис 4Б**) [12]. На треугольной диаграмме Th–La–Sc глинистые породы из естественных разрезов юго-восточного окончания Большого Кавказа в основном сосредоточены в поле континентальных островных дуг.

Заключение

Результаты, полученные с помощью НАА, позволили нам определить условия выветривания осадочных пород, а также их происхождения. Исследования литогеохимических особенностей тонкозернистых терригенных пород (глины) из юго-восточного окончания Большого Кавказа показывают, что исходные породы претерпели умеренное выветривание в областях размыва (CIA = 65–80). Была построена треугольная диаграмма, иллюстрирующая тектонические условия и определены палеогеодинамические обстановки формирования осадочных образований. Выявлена линейная корреляция между La и Th (2.7). Полученные результаты свидетельствуют о том, что метод НАА является одним из перспективных методов для изучения особенностей геологической среды.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Фронтасьева М.В. Нейтронный активационный анализ в науках о жизни, ЭЧАЯ, т. 42 вып. 2, 2011.
2. Ч.С.Алиев. Гамма-спектрометрия мезокайнозойских отложений Восточного Азербайджана. *Xəbərlər Yer Elmləri*, №3/2006, с. 49-57.
3. Гутько В.И. Активационный анализ. Минск 2008, с. 24-71.
4. Cristache C., Gméleng K., Culicov O, Frontasyeva M.V., Toma M. and Duliu O.G.. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 279, 7-12, 2009
5. Mosulishvili L. M., Kirkesali Ye. I., Belokobylsky A. I., Khizanishvili A. I., Frontasyeva M. V., Gundorina S. F. and Oprea C. D.. *Journal Radioanal. Nucl. Chem.* 252, 15-20, 2002.
6. Taylor S.R. and McLennan S.M.. *The Continental Crust, Its Composition, Evolution.* Blakwell, Oxford 1985.
7. Peter L. Gromet et al. *The “North American shale composite”: Its compilation major and trace element characteristics.* *Geochim. Cosmochim. Acta* vol. 48 pp. 2469-2432, U.S.A. 1984.
8. Ujvari G., Varga A., Balogh-Brunstad Z., 2008. *Origin, weathering, and geochemical composition of loess in southwestern Hungary.* *Quaternary Research* 69, 421-437.
9. Song Y., Chen X., Qian L., Li C., Li Y., Li X., 2014. *Distribution and composition of loess sediments in the Ili Basin, Central Asia.* *Quaternary International* 334-335, 61-73.
10. Nesbitt H.W., Young G.M., 1984. *Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations.* *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 1523-1534.
11. McLennan, S.M., 2001. *Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust.* *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2 (24), 2000GC000109.
12. Bhatia, M.R. and Crook, K.A.W. (1986) *Trace Element Characteristics of Greywackes and Tectonic Setting Discrimination of Sedimentary Basins.* *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92, 181-193.

Ç.S.Əliyev, F.Ə.Əliyev

NEYTRON AKTİVLƏŞMƏ ÜSULUNUN KÖMƏYİ İLƏ DAĞ SÜXURLARININ ELEMENT TƏRKİBİNİN TƏYİNİ

XÜLASƏ

Son zamanlar müxtəlif geoloji məsələlərin həllində, əsasən süxurların element tərkibinin təyində neytron tədqiqatlar geniş yer alıb. Süxurların element tərkibinin öyrənilməsi onların mənşəyi barədə birmənalı məlumat verir. Bu məqsəd ilə Böyük Qafqazın cənub-şərq qurtaracağında yerləşən təbii geoloji kəsilişlərdən tədqiqat üçün nümunələr götürülmüşdür. Tədqiq olunan geoloji nümunələrin tərkibində makro və mikro elementlərin paylanması Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları institutunun, Neytron Fizikası laboratoriyasında yerləşən İBR-2 elmi tədqiqat reaktorundan istifadə edərək neytron aktivləşmə analizi (NAA) üsulunun köməyi ilə öyrənilib. Tədqiq olunan süxurlarda makro və mikro elementlərin konsentrasiyası ilə yanaşı müvafiq olaraq üst qitə qabığının (UCC), Arxeyadan sonrakı Avstraliya şistlərinin (PAAS) və Şimali Amerikanın gilli şistlərinin (NASC) tərkibindəki elementlərin konsentrasiyası müqayisə olunub. Belə bir müqayisə tədqiq olunan süxurların əmələ gəlmə şəraitinin öyrənilməsinə imkan yaradır.

Ch.S.Aliyev, F.A.Aliyev

DETERMINATION OF ELEMENTAL COMPOSITION IN SEDIMENTARY ROCKS USING NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

ABSTRACT

In recent years, neutron methods play an active role to decision diverse problems in geology, related mainly to the determination of the content of various elements in rocks. Knowledge of the elemental composition of rocks gives information about their origin. For this target at the Joint Institute for Nuclear Research (JINR), studies have been conducted to determine the distribution of major and trace elements in core samples, which were collected at the southeast end of the Greater Caucasus. Quantitative determination of the content of elements in the studied rocks, was performed with helping neutron activation analysis utilize the research reactor IBR-2 in the Frank Laboratory of Neutron Physics. The obtained experimental data were compared with the corresponding values of the Upper Continental Crust (UCC), Post-Archean Australian Shale (PAAS) and North American Shale Composite (NASC). It was created different diagrams and graphs, which made it possible to obtain information in which geological environment the studied rocks were formed.