

## МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ ИНАА НА БАЗЕ $^{252}\text{Cf}$ : ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА И СРАВНЕНИЕ С ИНАА НА УСТАНОВКЕ ИРЕН ЛНФ ОИЯИ

*Н. С. Маркин<sup>a</sup>, С. И. Иванников<sup>a</sup>, А. Ю. Дмитриев<sup>b, 1</sup>,  
О. С. Филиппова<sup>b</sup>, В. В. Лобачев<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

<sup>b</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

В работе проведено сравнение результатов инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) на установке на базе  $^{252}\text{Cf}$ , используемой в Институте химии Дальневосточного отделения РАН (ИХ ДВО РАН), с данными ИНАА, полученными на установке ИРЕН ЛНФ ОИЯИ. Показано, что на результаты ИНАА влияет не только отношение потоков тепловых и резонансных нейтронов в зоне облучения образцов, но и ядерно-физические характеристики определяемых элементов. Показано, что использование процедуры учета неоднородности потока нейтронов через La-содержащие мониторы потока приводит к снижению достоверности результатов ИНАА ИХ ДВО РАН. Наибольшее отклонение результатов ИНАА ИХ ДВО РАН от ИНАА ЛНФ ОИЯИ характерно для элементов, отношение сечения реакции радиационного захвата тепловых нейтронов к резонансному интегралу реакции которых превышает 10 (As, Sm, Au). Предложен способ учета неоднородности нейтронного потока путем введения индивидуальных для каждого элемента нормировочных коэффициентов. Сравнение результатов ИНАА с аттестованным содержанием элементов в рудах и результатами ИНАА, полученными на установке ИРЕН ЛНФ ОИЯИ, подтверждает корректность предложенного подхода и указывает на возможность эффективного применения данного метода при анализе минерального сырья сложного состава в Дальневосточном регионе России.

The article compares the results of instrumental neutron activation analysis (INAA) obtained at the facility based on  $^{252}\text{Cf}$  applied at the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (ICh FEB RAS) with the data from the IREN facility at FLNP JINR. INAA results are affected not only by the ratio of thermal to resonance neutron fluxes in the sample irradiation zone but also by the nuclear-physical characteristics of the analyzed elements. The results demonstrate that the previously used neutron-flux correction approach for correcting neutron-flux inhomogeneity with La-containing monitors is inadequate. Application of this normalization procedure leads to an underestimation of INAA results for several elements, which is confirmed by interlaboratory comparisons. The greatest discrepancies between INAA data from ICh FEB RAS and FLNP JINR are observed for elements with a thermal neutron capture cross section to resonance integral ratio greater than 10 (e.g., As, Sm, Au). The use of element-specific normalization coefficients significantly improved result accuracy. Comparison of the corrected INAA data obtained at ICh FEB RAS on ore certified reference materials (CRMs) with the results obtained at the IREN facility confirms the validity of this approach and highlights its potential for reliable analysis of complex mineral raw materials in the Far Eastern region of Russia.

PACS: 29.30.Hs; 29.25.Dz; 27.90.+b

---

<sup>1</sup>E-mail: andmitriev@jinr.ru

## ВВЕДЕНИЕ

Ежедневно нарастающее усиление роли наукоемких технологий и высокотехнологичных производств, свойственное современному миру, предъявляет все более жесткие требования к достоверности и качеству определения вещественного состава образцов. Проблема достоверности результатов анализа особенно актуальна в контексте геолого-геохимических исследований, где понимание состава и свойств горных пород имеет критическое значение как для первичной оценки ресурсного потенциала будущего месторождения, так и для разработки концепций устойчивого развития и управления этими ресурсами.

В последнее время повышается интерес к определению не только целевого компонента руд, но и сопутствующих микроэлементов, что обусловлено рядом факторов [1]. Так, точное измерение содержания нецелевых компонентов в рудах позволяет учесть снижение стоимости конечного продукта за счет наличия потенциально опасных элементов в рудах и продуктах их передела [2, 3], а также принять во внимание риски, связанные с долгосрочным хранением отходов недропользования [3]. С другой стороны, наличие ценного, но нецелевого элемента в рудах, напротив, может значительно повысить экономическую эффективность рудника за счет совместной добычи этих компонентов [4]. Наконец, результаты определения микроэлементов могут помочь в понимании генетической истории месторождения и, как следствие, стать инструментом геологоразведки на основе металлогенических моделей [5].

Помимо этого проблема истощения богатых месторождений металлов усиливает интерес к освоению бедных, в том числе и техногенных руд [6]. Помимо низкого содержания целевого компонента, такие месторождения нередко характеризуются сложным гранулометрическим, минеральным и химическим составом [7–11], что не только требует высокой чувствительности анализа, но и его высокой селективности.

Таким образом, к перечню ключевых требований, предъявляемых к анализу горных пород, можно отнести: высокую чувствительность, точность, скорость, селективность анализа и возможность одновременного определения большого числа элементов.

Потенциально одним из наиболее чувствительных и точных методов определения многих элементов является метод инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА). Исключительно высокая чувствительность ИНАА (предел обнаружения отдельных элементов достигает  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  г/т) позволяет проводить количественное определение микрокомпонентного состава различных объектов. В свою очередь, применение детекторов высокого разрешения обеспечивает высокую селективность анализа и возможность одновременного определения большого числа элементов. ИНАА в настоящее время — один из наиболее высокочувствительных и точных методов определения микроколичеств элементов-примесей в горных породах и продуктах их передела. Более того, ИНАА относится к неdestructивным методам анализа, что в значительной степени расширяет сферы его применения.

Как правило, в качестве источника нейтронов для метода ИНАА используют различные типы ядерных реакторов, отличающихся высокой плотностью потока нейтронов ( $10^{11}$ – $10^{15}$  см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) [12]. Однако для решения многих задач достаточно мощных радионуклидных источников нейтронов, например, <sup>252</sup>Cf. Данный тип источников характеризуется меньшим значением плотности потока нейтронов

( $10^4\text{--}10^8 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ), но отличается низкой интенсивностью сопровождающего  $\gamma$ -излучения, малыми размерами, меньшей ценой и сниженными требованиями к радиационной безопасности [13]. Период полураспада  $^{252}\text{Cf}$  составляет 2,65 года, эмиссия нейтронов обусловлена спонтанным делением ядер и составляет  $2,34 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  на 1 мг калифорния [14]. Такой вариант ИНАА с активацией радионуклидным источником  $^{252}\text{Cf}$  реализован, например, в Национальном университете Узбекистана (Ташкент, Республика Узбекистан) [15]. Важной характеристикой установок ИНАА является спектр нейтронов. Наиболее эффективными для анализа являются системы, обеспечивающие максимальную плотность потока тепловых нейтронов, поскольку для преобладающего числа элементов максимум сечения наиболее пригодной для задач ИНАА реакции  $^Y\text{A}(n, \gamma)^{Y+1}\text{A}$  достигается на рассматриваемой энергетической группе нейтронов [13].

Альтернативным источником нейтронов могут служить ускорители заряженных частиц [16–18]. При использовании ускорителей тяжелых частиц генерация нейтронов возможна через ядерные реакции  $(p, n)$ ,  $(d, n)$  или  $(d, pn)$ . При использовании электронных ускорителей генерация нейтронов возможна за счет протекания реакции  $(\gamma, n)$ : интенсивные пучки быстрых электронов направляются на толстые мишени из тяжелых элементов (Pb, U, W, Ga). Возникающее при этом тормозное излучение вызывает реакцию  $(\gamma, n)$  или деление ядер, сопровождающееся испусканием нейтронов широкого энергетического спектра [18].

Для ИНАА объектов сложного вещественного состава погрешность количественного определения аналита обусловлена действием множества факторов, которые можно условно объединить в две группы. Первая группа включает методические погрешности, связанные с неоднородностью потока нейтронов, неоднородным распределением микрокомпонентов по объему образца и геометрией самого образца. Вторая группа охватывает факторы, связанные с особенностями самих образцов: активное поглощение или рассеивание нейтронного потока матричными элементами, протекание конкурирующих ядерных реакций, самопоглощение  $\gamma$ -излучения при измерении наведенной активности, интерференция  $\gamma$ -линий продуктов облучения и другие аспекты.

Цель данной работы — определить метрологические характеристики установки инструментального нейтронно-активационного анализа с радионуклидным источником нейтронов  $^{252}\text{Cf}$  (установка ИНАА ИХ ДВО РАН) путем анализа стандартных образцов минерального сырья сложного химического состава и сопоставить результаты с данными, полученными на установке ИНАА ИРЕН ЛНФ ОИЯИ.

## 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**1.1. Количественный анализ на установке ИНАА ИХ ДВО РАН.** Многоэлементный ИНАА осуществлялся на установке оригинальной конструкции, разработанной и изготовленной в Институте химии ДВО РАН [19]. Установка реализована на базе радионуклидного источника нейтронов  $^{252}\text{Cf}$  (тип НК252М11; АО «ГНЦ НИИАР», Россия) (рис. 1).

Источник расположен в центральном канале зоны активации в трубчатом ( $d = 25 \text{ мм}$ , толщина стенок — 2 мм) транспортном штоке, изготовленном из нержавеющей стали. Во внутреннем объеме штока расположены фиксаторы из оргстекла.

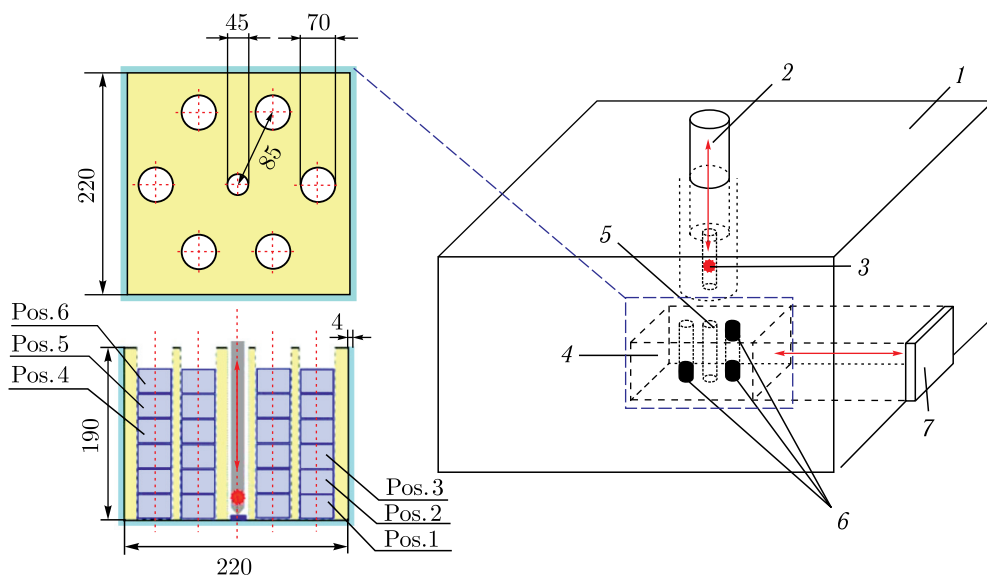


Рис. 1. Блок нейтронной активации ИХ ДВО РАН: 1 — радиационная защита; 2 — подвижный штوك с нейтронным источником; 3 — радионуклидный источник  $^{252}\text{Cf}$ ; 4 — блок-замедлитель из оргстекла с активационными каналами; 5 — центральный канал для источника  $^{252}\text{Cf}$ ; 6 — образцы в активационных каналах; 7 — блок автоматической загрузки/выгрузки образцов

Транспортный шток проходит через всю зону активации и может быть зафиксирован в двух положениях: «верхнее» — для погрузки-выгрузки образцов и «нижнее» — для облучения образцов. Контроль положения источника осуществляется посредством датчика Холла, установленного на транспортирующем пневмоцилиндре. Соосно источнику расположено 6 вертикальных каналов для размещения образцов. Межосевое расстояние источник–образец составляет 80 мм. В качестве замедлителя нейтронов спонтанного деления  $^{252}\text{Cf}$  используется оргстекло. Минимальная толщина слоя замедлителя от источника до образца — 25 мм. Зона активации расположена на подвижной платформе, транспортируемой пневмоцилиндром по бетонному основанию. Для защиты от нейтронного и  $\gamma$ -излучения вокруг зоны активации расположена многослойная защита. Передняя и правая стены защиты выполнены последовательно из: парафина (толщина 10 см), защитных полиэтиленовых борсодержащих (3,5%) блоков (толщина 30 см), свинца (толщина 10 см), полиэтиленовых блоков (толщина 30 см), свинца (толщина 5 см) и облицовочной нержавеющей стали 2 мм. Левая и задняя стены, примыкающие к несущей стене здания, выполнены из парафина (толщина 10 см), борсодержащих блоков (3,5%) и полиэтиленовых блоков (толщина 50 см); верхняя стена защиты выполнена из полиэтиленовых блоков (толщина 1 м).

Облучение и измерение наведенной активности образцов проводили в пластиковых цилиндрических кюветах объемом  $50\text{ см}^3$  ( $d = 7,0\text{ см}$ ,  $h = 2,5\text{ см}$ ), которые помещались в один из шести активационных каналов.

Измерения наведенной активности образцов осуществлялись на  $\gamma$ -спектрометрическом комплексе на основе коаксиального HPGe-детектора GC2018 (Canberra, США).

Разрешение детектора составляло 1,8 кэВ, а относительная эффективность регистрации 20% по  $\gamma$ -линии 1332 кэВ радионуклида  $^{60}\text{Co}$ . Диапазон измеряемых детектором энергий составлял 70–1600 кэВ. Для градуировки  $\gamma$ -спектрометра использовали закрытые эталонные точечные источники  $\gamma$ -излучения типа ОСГИ-3-2 ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ). Измерение  $\gamma$ -спектров проводили в лицензионной программе eSBS v.1.5.9.3 («Грин Стар», Россия). Обработку результатов измерений осуществляли с помощью лицензионной программы «Гамма-анализатор для ППД» («Грин Стар», Россия). В программе реализован метод разложения пиков полного поглощения по линиям изотопов, включенных в предварительно приготовленную оператором библиотеку идентификации. В результате обработки спектров получали значения аппаратурных (ненормированных) площадей пиков полного поглощения анализируемых линий (импульс  $\cdot$  с $^{-1}$ ). Для проведения измерений кюветы с образцами помещали непосредственно на колпак детектора, измерение ОСГИ проводили на расстоянии 9 см от колпака детектора. Образцы и ОСГИ размещали соосно детектору.

Количественное определение анализируемых элементов осуществляли относительным методом путем сравнения результатов облучения стандартных и исследуемых образцов по формуле:

$$C_x = C_s \frac{(I_N)_x}{(I_N)_s} K_{\Phi}, \quad (1)$$

где индексы  $x$  и  $s$  соответствуют анализируемому и стандартному образцу соответственно;  $C$  — содержание аналита в образце, г/т;  $I_N$  — нормированная площадь пика полного поглощения (ППП) с энергией  $E$  для активированного радионуклида, с учетом различий во времени активации, выдержки и измерения образца, импульс  $\cdot$  с $^{-1}$ ;  $K_{\Phi} = (\Phi_{\text{th}})_s / (\Phi_{\text{th}})_x$  — коэффициент коррекции, учитывающий отношение плотности потока тепловых нейтронов в позиции активации стандартного образца  $(\Phi_{\text{th}})_s$ , б, к плотности потока в позиции активации анализируемого образца  $(\Phi_{\text{th}})_x$ , б (более детальное описание метода определения коэффициента представлено в п. 1.3).

Расчет нормированной площади PPP ( $I_N$ , импульс  $\cdot$  с $^{-1}$ ) для  $\gamma$ -линий активированного радионуклида, с учетом различий во времени активации, выдержки и измерения образца, осуществлялся по формуле

$$I_N = \frac{I_{\text{изм}}}{K_a K_c K_m}, \quad (2)$$

где  $I_{\text{изм}}$  — измеренная (аппаратурная) площадь PPP с энергией  $E$ , импульс  $\cdot$  с $^{-1}$ ;  $K_a = 1 - e^{(-\lambda t_{\text{акт}})}$  — коэффициент активации;  $\lambda$  — постоянная распада радионуклида, с $^{-1}$ ;  $t_{\text{акт}}$  — время активации, с;  $K_c = e^{(-\lambda t_{\text{ост}})}$  — коэффициент остывания,  $t_{\text{ост}}$  — время выдержки образца перед измерением, с;  $K_m = (1 - e^{(-\lambda t_{\text{изм}})}) / (\lambda t_{\text{изм}})$  — коэффициент измерения,  $t_{\text{изм}}$  — время измерения наведенной активности, с.

Так как для количественного определения анализируемых элементов применялись стандартные образцы, которые были идентичны по составу, объему, массе и содержанию исследуемым пробам, не было необходимости рассчитывать поправочный коэффициент на самоэкранирование нейтронов образцом ( $G_a$ ) и поправочный коэффициент на самопоглощение аналитического  $\gamma$ -излучения образцом ( $F_a$ ).

**1.2. Количественный анализ на установке ИРЕН ЛНФ ОИЯИ.** Проведено сравнение результатов ИНАА на установке ИХ ДВО РАН с результатами ИНАА, выполненного на установке ИРЕН ЛНФ ОИЯИ [21, 22]. Установка реализована на базе

линейного ускорителя электронов ЛУЭ-200. Генерация фотонейтронов осуществляется тормозным излучением, поглощаемым цилиндрической мишенью на основе вольфрама (сплав ВНЖ-90) диаметром 40 мм и высотой 100 мм [21]. Мишень размещена в алюминиевой цилиндрической капсуле, заполненной водой, которая служит одновременно охладителем мишени и замедлителем нейтронов. Толщина водяного контура между мишенью и облучаемым образцом составляет 5 см. На момент проведения экспериментов средний ток электронов на выходе из ускорителя составлял 9 мкА (частота импульсов тока 50 Гц, длительность импульса 120 нс) с максимальной энергией электронов порядка 100 МэВ.

На первом этапе было выполнено облучение образцов на короткоживущие изотопы (КЖИ). Облучение проводили с использованием пневмотранспортной системы (ПТС) перемещения образцов РЕГАТА-2 [21]. Время облучения составляло 40 мин на образец.

Облучение образцов для определения изотопов со средним временем жизни (СЖИ) выполняли непосредственно на поверхности замедлителя: образцы фиксировали на заранее подготовленном пластиковом шаблоне на высоте 5 см от верхней крышки замедлителя (на линии с максимальной плотностью потока нейтронов (ППН)). Одновременно размещали 11 тестовых и 3 стандартных образца. Длительность облучения составляла 12–14 ч. Ввиду высокой наведенной активности образцы после активации выдерживали в течение 15–20 ч, переупаковывали в необлученные контейнеры и устанавливали в диск системы автоматической смены образцов [23, 24], реализованной на базе двухкоординатного модуля линейного позиционирования M202A (DriveSet, Германия) и диска с 45 ячейками для установки образцов (ОИЯИ, Россия).

Измерение спектров облученных образцов выполнено с использованием двух коаксиальных HPGe-детекторов: GC10021 (Canberra, США) для определения наведенной активности КЖИ и GC4018 (Canberra, США) для определения наведенной активности СЖИ. Все измерения выполнены соосно детектору, на высоте 2,5 см от его торца. Смена образца при анализе КЖИ выполнялась оператором ИНАА, при измерении спектров СЖИ — с использованием системы автоматической замены образцов. Длительность измерений составляла 40 мин для спектров КЖИ и 2 ч для спектров СЖИ.

Измерение спектров СЖИ выполняли дважды, результаты измерений усредняли. Измерение и обработка спектров выполнены с использованием ПО Genie-2000 (Canberra, США). Экспериментальная кривая эффективности регистрации  $\gamma$ -спектрометра для геометрии точечного источника излучения выполнена с использованием закрытых эталонных точечных источников  $\gamma$ -излучения типа ОСГИ-Р ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{88}\text{Y}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ). Калибровка детектора по эффективности регистрации под счетную геометрию была выполнена с использованием ПО Angle (ORTEC/АМЕТЕК, США) путем переноса экспериментальной кривой зависимости эффективности регистрации от энергии излучения под заданные параметры детектора (геометрические размеры кристалла детектора, включая колодец и мертвый слой детектора) и объемного источника с учетом ослабления излучения материалом контейнера. Расчеты выполняли в приближении однородного цилиндрического источника с равномерно распределенной по объему активностью. В качестве материала источника задан алюмосиликатный песок, близкий по макросоставу к анализируемым образ-

цам и стандартам. В качестве опорной использовали калибровочную кривую, полученную на расстоянии 2,5 см от крышки детектора. Расчет содержания аналита в образцах выполнен с использованием ПО «Массовые доли» (ОИЯИ, Россия) [25, 26].

**1.3. Проверка корректности определения поправочных коэффициентов.** Стандартная процедура проведения ИНАА на установке ИХ ДВО РАН включает в себя несколько последовательных этапов: пробоподготовка образца (сушка, измельчение, гомогенизация, упаковка и взвешивание образца, его маркировка), перенос сведений об образце в рабочий журнал оператора, облучение образца в выбранной оператором позиции в течение выбранного оператором времени, измерение спектров наведенной активности образцов (преимущественно на крышке HPGe-детектора). Аналогичные действия выполняются и для стандартного образца, который подбирается в зависимости от задач анализа. Обычно для проведения анализа используют от одного до трех стандартных образцов. Их облучение выполняют в каналах, в которых облучают тестовые образцы. Количество стандартных образцов выбирается таким образом, чтобы обеспечить наличие сертифицированного содержания всех определяемых элементов. Как правило, используется один многоэлементный СО, однако при анализе специфических матриц или элементов, отсутствующих в основном СО, привлекаются дополнительные стандарты.

В нашей предыдущей работе неоднородность потока нейтронов в активационном канале учитывали посредством введения поправочного коэффициента  $K_{\Phi}$ , определяемого как отношение наведенной активности индикатора  $^{140}\text{La}$ , накопленного в результате облучения La-содержащих модельных образцов алюмосиликатных пород, установленных в разных позициях облучательного канала, к активности  $^{140}\text{La}$ , накопленного в результате облучения аналогичного образца, установленного в позиции *b* (верх) облучательного канала [27]. Использование лантана в качестве маркера обусловлено несколькими факторами. Оптимальное значение сечения реакции  $^{139}\text{La}(n, \gamma)^{140}\text{La}$  (табл. 1) позволяет получать высокую наведенную активность метки при малом содержании монитора в образце.  $^{140}\text{La}$  имеет большое число  $\gamma$ -линий, пригодных для анализа, что снижает вклад случайной погрешности определения наведенной активности метки. Период полураспада  $^{140}\text{La}$  (40 ч) позволяет проводить длительные измерения спектров наведенной активности, что повышает точность измерений. Период полураспада также позволяет путем выдержки образцов после облучения снизить интенсивность мешающих линий короткоживущих изотопов, что упрощает интерпретацию спектров наведенной активности. Расчет наведенной активности  $^{140}\text{La}$  проводили по линии 487 кэВ (см. табл. 1). Благодаря относительно небольшому потоку нейтронов от  $^{252}\text{Cf}$  по сравнению с ядерным реактором или ускорителем, при облучении образца нейтронами от радионуклидного источника происходит меньшее количество реакций радиационного захвата. Это, в свою очередь, позволяет избежать проблем, связанных с интерференцией  $\gamma$ -линий при анализе  $\gamma$ -спектра в области линии 487 кэВ.

Поправочные коэффициенты используют при расчете содержания элементов в образцах для нормировки значений ППП, полученных в результате обработки  $\gamma$ -спектров. Они напрямую оказывают влияние на результаты ИНАА, что повышает требования к точности и достоверности их определения. В ходе исследования была проведена оценка корректности введенных поправок и универсальности описанного подхода. На первом этапе была выполнена повторная активация La-содержащих мониторов, использованных ранее для проведения калибровки зоны активации. При этом изменили

Таблица 1. Ядерно-физические константы анализируемых элементов [19]

Элемент	Уравнение реакции	$\sigma_{th}$ , б	$I_x$ , б	$T_{1/2}$ , ч	$E_\gamma$ , кэВ	$\eta$ , %
Na	$^{23}\text{Na} (n, \gamma)^{24}\text{Na}$	$0,512 \pm 0,003$	$0,302 \pm 0,014$	14,96	1368,6	100,00
Sc	$^{45}\text{Sc} (n, \gamma)^{46}\text{Sc}$	$26,3 \pm 0,6$	$11,30 \pm 0,10$	2010,96	889,3	99,98
Mn	$^{55}\text{Mn} (n, \gamma)^{56}\text{Mn}$	$13,2 \pm 0,2$	$13,9 \pm 0,4$	2,58	846,8	98,87
Cu	$^{63}\text{Cu} (n, \gamma)^{64}\text{Cu}$	$4,69 \pm 0,23$	$5,23 \pm 0,45$	12,7	511,0* 1345,8	34,79 0,47
As	$^{75}\text{As} (n, \gamma)^{76}\text{As}$	$3,85 \pm 0,18$	$52,4 \pm 2,0$	26,24	559,1	45,00
Sb	$^{121}\text{Sb} (n, \gamma)^{122}\text{Sb}$	$6,31 \pm 0,13$	$208,0 \pm 8,5$	65,28	564,2	70,68
La	$^{139}\text{La} (n, \gamma)^{140}\text{La}$	$9,39 \pm 0,08$	$11,6 \pm 0,1$	40,3	487,0 815,8	45,50 23,27
Sm	$^{152}\text{Sm} (n, \gamma)^{153}\text{Sm}$	$202,0 \pm 7,3$	$2910,0 \pm 122,0$	46,5	103,2	29,80
Eu	$^{151}\text{Eu} (n, \gamma)^{152m1}\text{Eu}$	$3222 \pm 1,0$	$3866 \pm 2,0$	9,31	841,6	14,18
W	$^{186}\text{W} (n, \gamma)^{187}\text{W}$	$418,1 \pm 1,2$	$573,0 \pm 13,0$	23,72	479,55 685,73	21,84 27,30
Au	$^{197}\text{Au} (n, \gamma)^{198}\text{Au}$	$98,7 \pm 0,1$	$1550 \pm 2$	64,8	411,8	95,58

\* Линия используется только в случае определения активности  $^{64}\text{Cu}$  от моноизотопного источника (Cu-монитор), в противном случае используется только линия 1345,8 кэВ.

их расположение в облучательных каналах без смены облучательного канала (использовали каналы А и Г, но произвольно перераспределили образцы внутри них). На следующем этапе экспериментов была проверена применимость полученных поправочных коэффициентов для задач по определению золота в образцах руд. Проведено одновременное облучение шести параллельных золотосодержащих стандартных образцов арсенопиритных руд (ЗСО) объемом 50 мл каждый. Все образцы размещали в одном облучательном канале (канал А), установив их в вертикальный ряд. Наведенную активность индикатора  $^{198}\text{Au}$  определяли два разных оператора на первый и второй день после окончания активации. После этого была проведена оценка повторяемости результатов облучения и измерения наведенной активности образцов. Для этого были систематизированы данные о результатах определения наведенной активности  $^{198}\text{Au}$  в ЗСО за промежуток времени с ноября 2022 по январь 2025 г. Выборка включила результаты 63 измерений, выполненных для семи параллельных ЗСО, облученных в указанный временной интервал в разных позициях и каналах зоны активации.

Дополнительно было изучено распределение потока тепловых и резонансных нейтронов по глубине облучательного канала установки. Для определения плотности потоков нейтронов был применен активационный метод. Для удобства проведения эксперимента в качестве монитора нейтронного потока использовали медную проволоку марки М0 диаметром 2 мм. Проволоку устанавливали соосно облучательному каналу на всю его высоту. Для прецизионной фиксации был применен держатель, изготовленный из полиамида. Конструкция представляла собой нейлоновое кольцо (толщина стенки 1 мм) с тремя радиально закрепленными на нем опорными стержня-

ми (диаметром 2 мм). После 24 ч активации проволоку нарезали на участки длиной 1 см и определяли наведенную активность каждого участка. Соотношение нейтронов разных энергетических групп определяли методом кадмиевого отношения.

#### 1.4. Сравнение результатов ИНАА на стандартных образцах горных пород.

После анализа факторов, влияющих на достоверность ИНАА ИХ ДВО РАН, источником выполнена оценка корректности результатов метода. Для этого использовали сертифицированные стандартные образцы минерального сырья (СО), изготовленные компанией (Ore Research & Exploration Pty Ltd; Австралия) и НИИ прикладной физики при Иркутском государственном университете им. А. А. Жданова. Для СО Ore Research & Exploration Pty Ltd в качестве сертифицированного содержания аналита использовано паспортное значение, полученное методом растворения в четырех кислотах. Этот метод широко применяется в горнодобывающей промышленности и разведке для проведения литогеохимических оценок, обеспечивает неизменное соотношение элементов при растворении и позволяет проводить более надежные интерпретации результатов анализов [28].

СО облучали в позициях зоны активации с первой по пятую (см. рис. 1). Время выдержки образцов после активации и длительность измерений спектров наведенной активности также варьировались. Повторное облучение образцов проводили не ранее чем через 60 сут (20 периодов полураспада ключевого изотопа  $^{198}\text{Au}$ ) после предыдущего облучения. Подробная информация о СО приведена в табл. 2.

Таблица 2. Описание СО, использованных для оценки правильности результатов ИНАА ИХ ДВО РАН

Название	Описание	Определяемые элементы
OREAS 45h	Латеритовые руды с добавкой золотых и никелевых руд	Na, Sc, Mn, Sm, Eu
OREAS 100a	Ураноносные гематит-хлорит-кварцевые брекчии	Mn, La, Sm, Eu
OREAS 147 OREAS 148	Пегматитовые руды с добавкой гранодиорита, оловянных руд и ниобиевых концентратов	Na, Mn, As, Sb, La, Sm, Eu
OREAS 197	Латерит, минерализованный скандием с добавками железистых почв и низкосортной никель-кобальтовой латеритной руды	Na, Sc, Mn
OREAS 199	Латерит, минерализованный скандием с добавками высококачественной никель-кобальтовой латеритной руды	Na, Sc, Mn
OREAS 252b	Кварцевые золотые руды с добавками осадочных пород и базальтового шлака	Na, Mn, As, Sb, La, Sm, Eu, W
OREAS 463	Обогащенные латеритовые руды, минерализованные редкоземельными элементами	Na, Mn, La, Sm, Eu
РЗФ-1	Кварцевая флюсовая золотосодержащая руда	Au
РКС-1ХФ	Кварц-сульфидная золотосодержащая руда	Au
СЗК-2	Флотоконцентрат золотосодержащей руды	Au, As, Sb
СЗР-1	Золотосодержащая руда	Au, As, Sb

В качестве показателя сходимости результатов ИНАА ИХ ДВО РАН использовали статистические критерии Z-score (3) и  $E_n$ -score (4) [29]

$$Z = \frac{C_i - C_{\text{cert}}}{U(C_i)}, \quad (3)$$

$$E_n = \frac{C_i - C_{\text{cert}}}{\sqrt{U(C_i)^2 + U_{\text{cert}}^2}}, \quad (4)$$

где  $C_i$  — содержание аналита по данным ИНАА ИХ ДВО РАН;  $C_{\text{cert}}$  — сертифицированное содержание аналита в стандартном образце;  $U(C_i)$  — расширенная неопределенность результата определения аналита;  $U_{\text{cert}}$  — расширенная неопределенность сертифицированного значения.

**1.5. Сравнение результатов ИНАА отходов золотодобывающей промышленности.** С помощью метода ИНАА был исследован микрокомпонентный состав образцов хвостов Балейской золотоизвлекательной фабрики «ЗИФ-2», расположенной в г. Балей Забайкальского края. Выбор объекта исследований обусловлен сложностью химического состава, что связано с процессом извлечения золота из руд трех месторождений с разным минеральным составом: Балейского, Тасеевского и Среднегологотайского. Особенностью хвостов является высокое содержание мышьяка (порядка 940 г/т) и сурьмы (порядка 180 г/т), обладающих высоким сечением активации [11]. Это затрудняет определение других микроэлементов, входящих в состав руд.

Образцы были отобраны на северо-западной стороне карьера по регулярной сетке с плотностью 3 образца на гектар. Размер пробной площадки составлял  $10 \times 10$  м. На каждой площадке с глубины 1–5 см было отобрано от 5 до 7 единичных проб массой порядка 400–500 г. Отобранные единичные пробы были объединены и тщательно перемешаны, после чего из них методом квартования был получен единый образец массой от 300 до 500 г. Образцы были высушены до достижения постоянного веса в сушильном шкафу при температуре  $50^\circ\text{C}$ . После этого они были предварительно гомогенизированы в ступке. Из полученной массы методом квартования выделили пробу для дальнейшего анализа, которую дополнительно гомогенизировали с использованием планетарной мельницы.

Таблица 3. Перечень СО, используемых для определения аналита в образцах хвостов

Элемент	Шифр СО, используемого для определения аналита	
	ИХ ДВО РАН	ИРЕН ЛНФ ОИЯИ
Au	OREAS 252b	СЗР-1
W	OREAS 252b	OREAS 197
Na	OREAS 463	OREAS 147
La	OREAS 147	OREAS 147
Sm	OREAS 197	OREAS 147
Eu	OREAS 463	OREAS 147
As	OREAS 252b	СЗР-1
Sb	OREAS 252b	СЗР-1
Mn	OREAS 197	OREAS 681

Подготовленные образцы объемом 50 мл упаковывали в стандартные кюветы и активировали в течение 7–30 сут. Измерение спектров облученных образцов проводили дважды. В первом измерении длительностью 2400 с (выдержка образцов 300 с) определяли активность КЖИ ( $^{152\text{m}1}\text{Eu}$ ,  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{187}\text{W}$ ). Во втором измерении длительностью 5400 с (после выдержки образцов в течение 20–48 ч) определяли СЖИ.

Чтобы определить состав образцов на установке ИРЕН ЛНФ ОИЯИ, использовали навески тех же образцов, которые ранее исследовали на установке ИНАА в ИХ ДВО РАН. Навеску массой порядка 3 г упаковывали в двойные пластиковые пакеты и помещали в специализированные полиэтиленовые контейнеры. Для каждого образца было подготовлено два дубликата проб. Первый использовали для определения активности КЖИ, второй — СЖИ.

Для обеспечения независимости результатов анализа количественное определение аналитов выполняли с использованием разных СО (табл. 3).

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На установке ИНАА ИХ ДВО РАН в целях контроля стабильности потока нейтронов проводится периодическое облучение и измерение спектров наведенной активности внутрилабораторных золотосодержащих мониторов. При сравнении результатов количественного определения аналитов в мониторах было замечено, что для одних и тех же образцов имеет место систематическое отклонение результатов определения отдельных элементов (наиболее значимое для  $\text{Sm}$  и  $\text{Au}$ ) от медианных значений наведенной активности. Это могло быть обусловлено несколькими факторами: ошибкой операторов ИНАА, некорректностью введения поправок на позицию образца или наличием зависимости величины этой поправки от ядерно-физических констант определяемого элемента. Результаты сравнения наведенной активности образцов, содержащих  $\text{La}$ , представлены на рис. 2, в. Данные указывают на высокую сходимость результатов определения наведенной активности мониторов, что исключает вероятность ошибки оператора при измерении или пробоподготовке мониторов и подтверждает корректность введенных поправочных коэффициентов.

На следующем этапе исследований оценили применимость введенных поправочных коэффициентов к задачам определения других элементов, в частности золота. Результаты определения наведенной активности  $^{198}\text{Au}$  в ЗСО, облученных в различных позициях зоны активации (см. рис. 2, а), указывают на ограниченность предложенного ранее подхода к учету неоднородности распределения нейтронов по высоте облучательного канала. Нормированное значение активности  $^{198}\text{Au}$  в образце, облученном в поз. 6, существенно выше аналогичного показателя для образцов, облученных в позициях с 1 по 5. Анализ архивных данных об облучении образцов в разных позициях также подтверждает системность этой погрешности (см. рис. 2, б). Медианное значение нормированной площади ППП ( $I_N$ , импульс  $\cdot \text{с}^{-1}$ ) (2), с учетом поправки на активность источника  $^{252}\text{Cf}$ , для поз. 1–5 составило  $(11,1 \pm 1,3) \text{ с}^{-1} \cdot \text{ГБк}^{-1}$ , тогда как аналогичный показатель для поз. 6 составил  $(15,5 \pm 2,2) \text{ с}^{-1} \cdot \text{ГБк}^{-1}$ .

Такой эффект мог быть вызван наличием не только градиента абсолютной плотности потока нейтронов, но и изменением соотношения потоков нейтронов разных энергетических групп в зоне активации. Это, в свою очередь, существенно влияет на

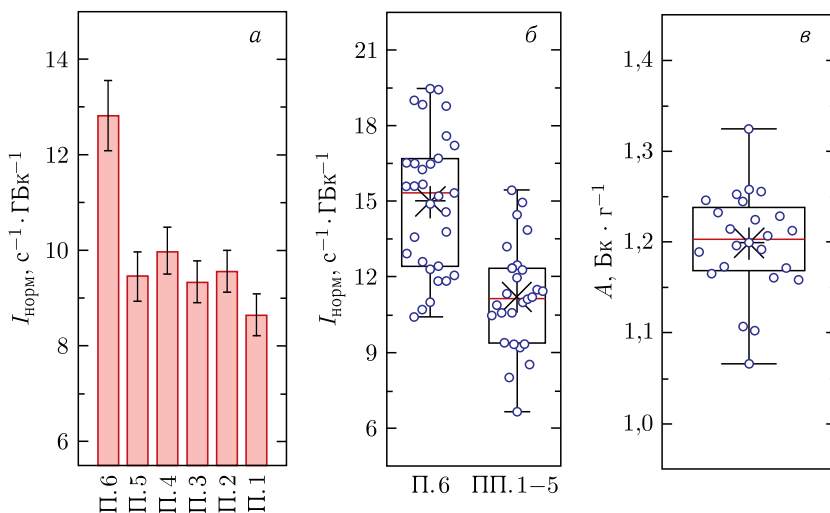


Рис. 2. Нормированная интенсивность аналитического сигнала  $^{198}\text{Au}$  для одновременно облученных ЗСО (а); для ЗСО, облученных в период с ноября 2022 по январь 2025 г. (б); удельная активность  $^{140}\text{La}$  в калибровочных мониторах (в)

результаты определения элементов, сечение активации которых на резонансных нейтронах многократно превышает сечение активации на тепловых нейтронах, например,  $^{197}\text{Au}$  и  $^{152}\text{Sm}$  (см. табл. 1).

**2.1. Исследование распределения плотности потока по глубине облучательного канала.** Чтобы проверить данную гипотезу, мы оценили плотность потока (ПП) тепловых и резонансных нейтронов на центральной оси облучательного канала «А». Результаты определения ПП тепловых и резонансных нейтронов на различной глубине зоны активации представлены на рис. 3. Максимум распределения ПП тепловых нейтронов зафиксирован вблизи источника на глубине 14–19 см:  $(9,17 \pm 0,67) \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ГБк}^{-1}$ . Далее, плотность потока тепловых нейтронов убывает пропорционально квадрату расстояния до источника; соотношение максимальной плотности потока к минимальной составило  $2,86 \pm 0,04$ .

Поток резонансных нейтронов распределялся более равномерно: ПП оставалась практически постоянной по всей глубине канала, статистически значимое изменение ПП было выявлено только на глубине 0–4 см. Средняя ПП резонансных нейтронов составила  $(2,05 \pm 0,39) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ГБк}^{-1}$ . Соотношение максимальной ПП к минимальной для резонансных нейтронов составило  $2,12 \pm 0,20$ . Отношение ПП для нейтронов рассматриваемой энергетической группы варьируется от  $25,5 \pm 5,6$  для верхних позиций облучательного канала и до  $46 \pm 12$  для нижних позиций.

С учетом полученных данных об особенностях облучения в верхних позициях зоны активации дальнейшие эксперименты по облучению СО и тестовых образцов проводились только с использованием поз. 1–5.

Дополнительно было установлено, что оптимальным путем решения проблемы нормировки результатов обработки  $\gamma$ -спектров по ППН для элементов, имеющих сильные резонансы поглощения нейтронов (в первую очередь, для Au, As, Sm), будет

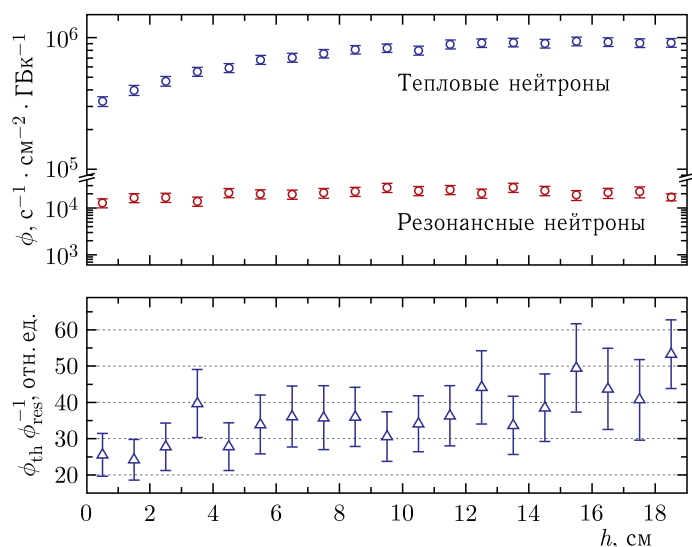


Рис. 3 (цветной в электронной версии). Распределение потока тепловых (синие кружки) и резонансных (красные кружки) нейтронов по глубине облучательного канала (а), отношение потоков тепловых и резонансных нейтронов на различной глубине облучательного канала (б) установки ИНАА ИХ ДВО РАН

использование индивидуальных наборов нормировочных коэффициентов. На текущем этапе работы такие коэффициенты были экспериментально получены для Au и As. В будущем планируется расширить набор калибровочных констант.

**2.2. ИНАА стандартных образцов минерального сырья.** Для оценки правильности результатов ИНАА мы использовали СО руд с разным минеральным составом (см. табл. 2). Отклонение результатов ИНАА от паспортных значений СО не превышает погрешности измерений (табл. 4) для большинства анализируемых элементов. В соответствии с (3), (4) были рассчитаны статистические критерии Z-score и En-score. При  $\text{En-score} \leq \pm 1$ ,  $\text{Z-score} \leq \pm 2$  работа лаборатории оценивается как удовлетворительная. При  $\text{En-score} \in [-2; -1) \cup (1; 2]$  или  $\text{Z-score} \in [-3; -2) \cup (2; 3]$  имеет место существенное расхождение результатов определения содержания элементов [29] и требуется дополнительная проверка данных. Полученные данные (см. табл. 4) указывают на высокую сходимость результатов ИНАА с сертифицированными значениями для большинства из анализируемых элементов. Невыполнение условий  $|\text{En-score}| < 1$  и  $|\text{Z-score}| < 2$  зафиксировано лишь в 10%, что, в большинстве случаев, обусловлено особенностями состава стандартных образцов.

Результаты ИНАА, полученные для СО СЗК-2, значительно отличаются от сертифицированного значения. Это обусловлено аномально высоким содержанием мышьяка в образцах (см. табл. 4), что, в свою очередь, приводит к сильному поглощению нейтронов образцом во время его облучения и к наличию высокоинтенсивного гало комптоновского рассеяния в  $\gamma$ -спектрах облученного СО. Совокупность этих факторов приводит к существенному занижению результатов определения аналитов в образце. Нивелировать данный фактор возможно путем уменьшения объема пробы и подбора оптимальной длительности облучения и выдержки образца после активации. Однако

Таблица 4. Результаты ИНАА стандартных образцов минерального сырья. 1 — сертифицированное содержание аналита\*, г/г; 2 — содержание аналита по результатам ИНАА, г/г; 3 — значение показателей En-score/Z-score

Минеральное сырье	№ п/п	Na	Sc	Mn	As	Sb	La	Sm	Eu	Au
OREAS 45h	1	900 (5,5)	50,0 (6,6)	380 (2,6)	—	—	—	2,50 (10,4)	0,65 (12,3)	—
	2	872 (9,3)	45,5 (9,8)	445 (9,6)	—	—	—	2,67 (13,5)	0,83 (21,6)	—
	3	-0,29/-0,34	-0,81/-1,00	<b>1,48/1,52</b>	—	—	—	0,41/0,62	0,92/1,00	—
OREAS 100a	1	—	—	532 (6,7)	—	—	259 (6,9)	23,6 (2,9)	3,70 (8,1)	—
	2	—	—	473 (13,0)	—	—	296 (19,4)	25,6 (13,6)	3,74 (14,3)	—
	3	—	—	-0,82/-0,95	—	—	0,64/0,67	0,58/0,59	0,07/0,08	—
OREAS 147	1	9480 (0,45)	—	390 (5,1)	36,0 (7,6)	10,6 (6,4)	663 (7,1)	48,7 (3,03)	10,4 (7,7)	—
	2	6690 (11,1)	—	378 (10,2)	40,0 (17,5)	10,6 (32)	646 (12,4)	46,6 (7,0)	9,22 (16,4)	—
	3	<b>-3,75/-3,76</b>	—	-0,28/-0,31	0,53/0,57	0,00/0,00	-0,18/-0,21	-0,59/-0,43	-0,69/-0,78	—
OREAS 148	1	—	—	370 (5,4)	58,0 (5,5)	—	446 (6,28)	34,2 (2,74)	—	—
	2	—	—	353 (9,8)	58,1 (7,6)	—	460 (11,1)	32,9 (10,0)	—	—
	3	—	—	-0,41/-0,49	0,02/0,02	—	0,24/0,27	-0,37/-0,38	—	—
OREAS 252b	1	—	16,4 (7,3)	470 (4,3)	202 (2,9)	9,54 (2,4)	48,7 (5,3)	8,17 (5,4)	1,98 (6,9)	0,837 (3,3)
	2	—	16,4 (6,7)	475 (6,4)	185 (9,7)	9,5 (26,2)	46,12 (12,9)	8,45 (7,3)	2,23 (16,1)	0,86 (12,9)
	3	—	0,0/0,0	0,14/0,16	-0,91/-0,95	-0,02/-0,02	-0,40/-0,43	0,27/0,75	0,65/0,70	0,20/0,21
OREAS 197h	1	1200 (11,7)	205,1 (2,9)	7050 (3,1)	—	—	—	—	—	—
	2	1220 (27,5)	208,9 (4,5)	7961 (5,36)	—	—	—	—	—	—
	3	0,05/0,06	0,34/0,40	<b>1,90/2,13</b>	—	—	—	—	—	—
OREAS 199	1	2500 (9,2)	591 (1,9)	14200 (3,0)	—	—	—	—	—	—
	2	2280 (13,6)	589 (1,7)	13600 (9,4)	—	—	—	—	—	—
	3	-0,60/-0,71	-0,13/0,20	-0,45/-0,47	—	—	—	—	—	—

Окончание табл. 4

Минеральное сырье	№ п/п	Na	Sc	Mn	As	Sb	La	Sm	Eu	Au
OREAS 463	1	1730 (6,4)	66,0 (5,1)	1120 (7,1)	—	—	4770 (5,8)	538 (2,0)	121 (5,7)	—
	2	1870 (13,8)	63,9 (4,2)	1010 (10,3)	—	—	4850 (5,2)	521 (8,01)	125 (13,4)	—
	3	0,50/0,54	-0,48/-0,78	-0,84/-1,06	—	—	0,21/0,32	-0,40/-0,42	0,22/0,24	—
РЗФ-1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	31 (3,2)
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	30,4 (9,7)
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	-0,19/-0,20
РКС-1ХФ	1	—	—	—	—	—	—	—	—	1,47 (7,5)
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	1,65 (0,24)
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	0,68
СЗК-2	1	—	—	—	78800 (1,3)	170 (18)	—	—	—	33 (6,0)
	2	—	—	—	46800 (9,4)	49 (24)	—	—	—	24,45 (10,8)
	3	—	—	—	<b>-7,09/-7,27</b>	<b>-3,69/-10,3</b>	—	—	—	<b>-2,59/-3,23</b>
СЗР-1	1	—	—	—	10400 (1,9)	37 (13)	—	—	—	4,5 (2,2)
	2	—	—	—	10500 (3,1)	47 (23)	—	—	—	4,79 (13,4)
	3	—	—	—	0,27/0,31	0,85/0,93	—	—	—	0,44/0,45

\* В качестве сертифицированного содержания элемента использовано паспортное значение, полученное методом растворения в четырех кислотах.

ввиду отсутствия образцов с близким к рассматриваемому СО составом, экспериментов по повышению сходимости результатов анализа с сертифицированным значением не выполняли. Неудовлетворительные результаты оценки показателя Ep-score также характерны для итогов определения Na в СО OREAS 147, что, вероятно, обусловлено избыточным содержанием Na в СО.

Помимо элементов, представленных в табл. 4, на установке ИНАА ИХ ДВО РАН проводили работы по определению W, In, V, I и др. Однако на текущем этапе работ в распоряжении лаборатории имеется недостаточное количество СО для оценки корректности их определения методом ИНАА.

**2.3. Сравнение результатов, полученных на установках ИНАА ИХ ДВО РАН и ИРЕН ЛНФ ОИЯИ.** Дополнительная проверка корректности метода ИНАА, реализованного в ИХ ДВО РАН, была выполнена путем сопоставления результатов определения состава хвостов Балейской ЗИФ-2 с соответствующими результатами, полученными при анализе дубликатов проб на установке ИРЕН ЛНФ ОИЯИ. Использование систем автоматизации ИНАА на установке ИРЕН практически полностью исключает возможность ошибки оператора, а также обеспечивает более высокие показатели точности результатов измерений. Наконец, большая плотность потока нейтронов и повышенная, относительно оборудования ИХ ДВО РАН, эффективность регистрации  $\gamma$ -спектрометрического оборудования обеспечивают большую чувствительность ИНАА на установке ИРЕН.

Оценивали сходимость результатов определения Au, W, Na, La, Sm, Eu, As, Sb и Mn на примере 28 образцов хвостов. В качестве статистического показателя сходимости результатов ИНАА использовали критерий Ep-score (3), результаты определения которого представлены на рис. 4.

Лучшие показатели сходимости результатов ИНАА были получены для вольфрама: показатель Ep-score по модулю не превышает 1 для 25 из 28 образцов. Ep-score принимает значение от  $-1,22$  до  $1,30$  при медианном значении  $0,19$ . Значения Z-score также подтверждают высокую сходимость результатов методов ИНАА: рассматриваемый показатель принимает значения от  $-1,95$  до  $1,46$  при медиане  $0,28$ . Сопоставимы результаты определения Sb: значения Ep-score варьируются от  $-1,68$  до  $2,37$  при медианном значении  $-0,40$ , диапазон значений Z-score ( $-0,43; 3,27$ ) при медиане  $-0,42$ .  $|\text{Ep-score}| < 1$  был получен для 23 образцов. Одновременное удовлетворение обоим критериям зафиксировано для 22 образцов. Наилучшие показатели сходимости результатов в группе редкоземельных элементов характерны для европия.  $|\text{Ep-score}|$  не превышает единицы для 21 образца, медианный показатель составил  $0,36$ ,  $|\text{Z-score}| < 2$  был зафиксирован для 25 образцов, медианное значение рассматриваемого показателя для Eu составило  $-0,06$ .

Существенно более низкие показатели сходимости результатов определения характерны для самария, лантана и марганца (см. рис. 4). Было установлено, что результаты ИНАА ИХ ДВО РАН в большинстве образцов превышают показания. В случае определения самария погрешность результатов определения может быть обусловлена несколькими факторами. Во-первых, наиболее пригодная для анализа  $\gamma$ -линия  $^{153}\text{Sm}$  имеет низкую энергию ( $103,18$  кэВ), что затрудняет ее идентификацию. В данном энергетическом диапазоне спектры характеризуются множеством перекрывающихся пиков, что затрудняет точный расчет их площадей, особенно при использовании ПО с предварительно заданной оператором библиотекой нуклидов. Значительное влияние

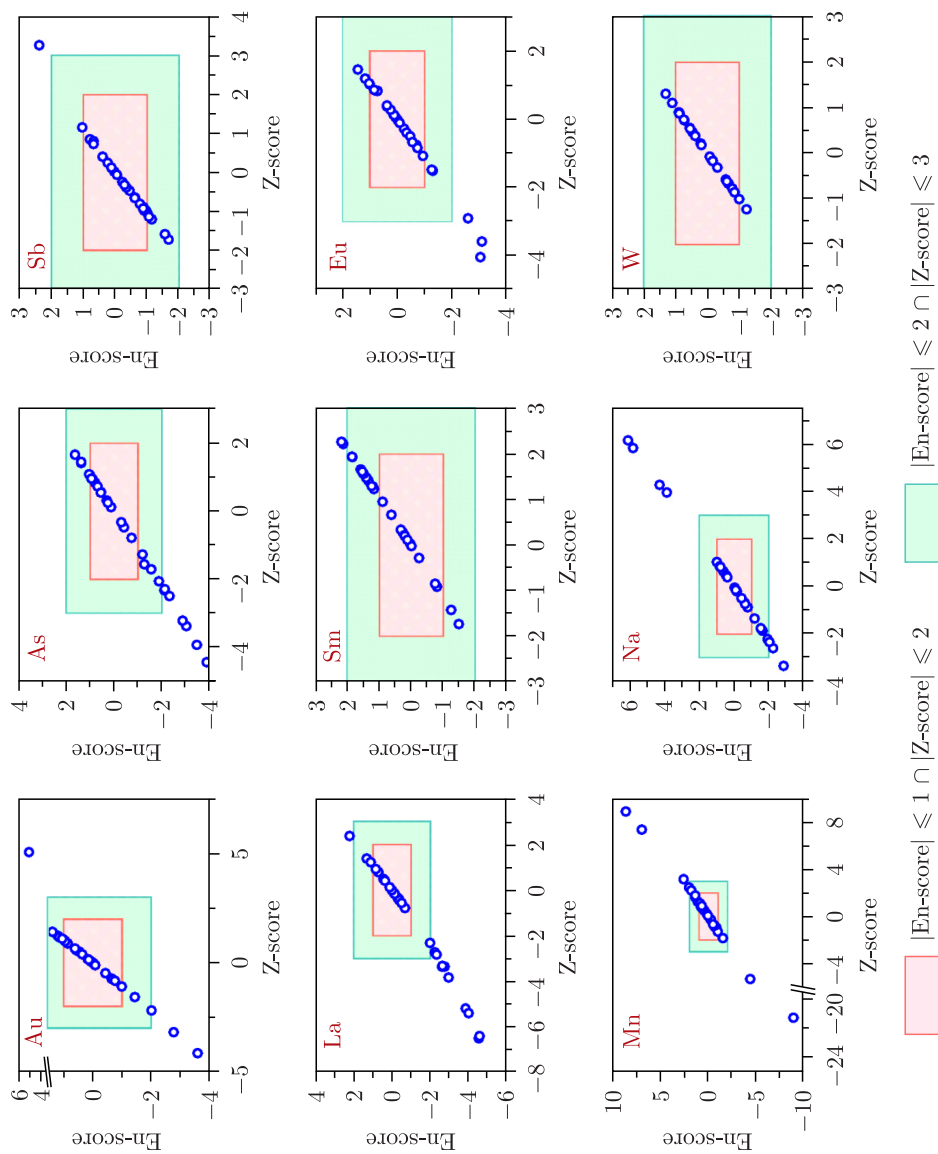


Рис. 4. Показатели En-score и Z-score для ИНАА ИХ ДВО РАН и ЛНФ ОИЯИ

могут оказывать ядерно-физические константы  $^{152}\text{Sm}$ . Резонансный интеграл реакции  $^{152}\text{Sm}(n, \gamma)^{153}\text{Sm}$  существенно выше сечения реакции для тепловых нейтронов (см. табл. 1). Это, учитывая ранее описанные результаты (см. рис. 2, а, б и 3), может приводить к существенному искажению данных ИНАА для Sm в сторону больших значений. Искажение результатов определения лантана, вероятно, обусловлено тем, что его содержание приближено к пределу количественного определения рассматриваемого элемента на установке ИХ ДВО РАН при используемых временах активации и измерений спектров.

Удовлетворительные результаты сходимости результатов были получены для мышьяка и натрия. Ep-score для As находится в диапазоне от  $-3,87$  до  $1,62$  при медианном значении  $0,11$ , значения Ep-score для Na лежат в диапазоне от  $-2,86$  до  $6,12$  при медиане  $-0,12$ . Модуль Ep-score по As не превышает 1 для 17 образцов, 2 — для 22 образцов;  $|Z\text{-score}| < 2$  — для 20 образцов. Для натрия  $|Ep\text{-score}| < 1$  в 16 образцах,  $|Ep\text{-score}| < 2$  в 21 образце,  $|Z\text{-score}| < 2$  для 20 образцов,  $|Z\text{-score}| < 3$  для 23 образцов. Расхождение результатов ИНАА по As, вероятно, обусловлено недостаточной точностью калибровки по высоте облучательного канала для рассматриваемого элемента. В будущем нами запланирована серия экспериментов, направленных на определение и уточнение нормировочных коэффициентов. Погрешность определения натрия обусловлена неоптимальными параметрами выдержки образцов и длительности измерений их наведенной активности.

Помимо вышеописанных методологических аспектов ИНАА ИХ ДВО РАН, одним из факторов, влияющих на результаты оценки содержания аналита в образцах, является погрешность, обусловленная неоднородностью состава образцов, на что косвенно указывают результаты оценки Ep-score для золота, минимальное значение которого составило  $-8,24$ , при максимальном и медианном значениях  $5,04$  и  $0,14$  соответственно. Согласно работе [30], золото плохо поддается гомогенизации, что обусловлено как высокой пластичностью металла, так и «эффектом самородка», что могло послужить основным источником несогласованности результатов в отдельных образцах хвостов ( $|Ep\text{-score}| < 1$  в 18 образцах,  $|Ep\text{-score}| < 2$  — в 24). С учетом того, что оптимальная навеска образца для определения золота составляет порядка  $25\text{--}30$  г [30], вероятно, более репрезентативны результаты ИНАА ИХ ДВО РАН.

Вклад погрешности, обусловленной неоднородностью образца, может быть характерен для марганца. Причина искажения результатов определения рассматриваемого элемента может быть обусловлена формой его нахождения в хвостах. С одной стороны, марганец является примесным элементом большинства минералов, входящих в состав хвостов. С другой стороны, в анализируемых хвостах марганец может присутствовать в форме  $\text{MnO}_2$ , образовавшегося в результате протекания реакции нейтрализации цианид-ионов ( $\text{CN}^-$ ) перманганатом калия ( $\text{KMnO}_4$ ) [31] в высоко щелочной среде ( $\text{pH} > 10$ ) на одном из производственных этапов Бaleyской ЗИФ-2.  $\text{MnO}_2$ , как и множество другим оксидных минералов марганца, встречается в виде тесно перемешанных, мелкозернистых, плохо кристаллизованных масс или покрытий [32]. Подобная текстура материала может привести к налипанию Mn-содержащей массы на шары мельницы, что препятствует достижению полной однородности образца. Это объясняет наличие нескольких (17%) существенных ( $|Ep\text{-score}| > 4$ ) расхождений результатов количественного определения Mn в ИХ ДВО РАН и ЛНФ ОИЯИ при отсутствии аналогичных выбросов для других элементов.

Помимо этого, погрешность определения  $\text{Mn}$  может быть обусловлена методологическими аспектами процессов облучения и измерения. К первой группе погрешностей можно отнести неоптимальный подбор времени облучения и выдержки образцов, что осложняет определение его активности по линии 846 кэВ. В будущем планируется изменение условий определения марганца: увеличение диапазона измеряемых детектором энергий и расчет активности  $^{56}\text{Mn}$  по линии 1810,7 кэВ, уменьшение времени облучения образца и увеличение времени выдержки образца после активации.

С обобщением показателей сравнения ИНАА в ИХ ДВО РАН и ЛНФ ОИЯИ показатель  $|\text{En-score}| < 2$  был зафиксирован для более чем 85% результатов определения аналита,  $|\text{En-score}| < 1$  — практически в 70% случаев. Схожие результаты были получены для Z-оценки:  $|\text{Z-score}| < 3$  был зафиксирован для более чем 88% результатов определения аналита,  $|\text{Z-score}| < 2$  — в 82% случаев. Одновременное выполнение условий  $|\text{En-score}| < 1$  и  $|\text{Z-score}| < 2$  соблюдается в 65% случаев,  $|\text{En-score}| < 2$  и  $|\text{Z-score}| < 3$  — в 80%.

О высокой сходимости результатов измерений свидетельствуют также результаты сопоставления средних концентраций анализируемых элементов. Установлено, что максимальное отклонение среднего содержания целевого компонента, определенное на базе результатов ИНАА ИХ ДВО РАН от среднего, полученного на установке ИРЕН ЛНФ ОИЯИ (табл. 5), не превышает 15,7% (за исключением натрия — 20,8%), что позволяет сделать вывод о пригодности установки ИНАА к задачам многоэлементного анализа минерального сырья, включая техногенные руды сложного

**Таблица 5. Сравнение средних и медианных значений результатов микрокомпонентного анализа хвостов. 1 — среднее содержание аналита, г/т; 2 — медианное содержание аналита в хвостах; 3 — среднее квадратичное отклонение выборки значений**

Элемент	№	Содержание аналита г/т		Элемент	№	Содержание аналита г/т	
		ИХ ДВО РАН	ИРЕН ЛНФ ОИЯИ			ИХ ДВО РАН	ИРЕН ЛНФ ОИЯИ
Au	1	1,18	1,15	Eu	1	0,76	0,76
	2	1,11	1,05		2	0,78	0,76
	3	0,44	0,54		3	0,27	0,22
W	1	34,90	32,90	As	1	984,00	990,00
	2	29,50	27,00		2	842,00	903,00
	3	16,5	14,30		3	645,00	515,00
Na	1	4424,00	3661,00	Sb	1	142,00	162,00
	2	4093,00	3485,00		2	125,00	141,00
	3	2111,00	1587,00		3	65,00	82,00
La	1	20,200	23,00	Mn	1	117,00	107,00
	2	18,70	21,30		2	98,00	109,00
	3	6,90	6,10		3	83,00	21,00
Sm	1	4,11	3,55				
	2	3,81	3,40				
	3	1,31	0,94				

минерального состава. Помимо этого, результаты определения Sb и As практически совпадают с литературными данными о составе анализируемых хвостов. Согласно [11], содержание As в хвостах составляет 939 г/т (отклонение от результатов ИНАА < 5%), содержание Sb — 178 г/т (отклонение от результатов ИНАА < 17%).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в настоящей работе результаты указывают на некорректность применения единого набора нормировочных коэффициентов, учитывающих неоднородность плотности потока нейтронов в зоне активации установки ИНАА ИХ ДВО РАН. Установлено, что по мере увеличения отношения резонансного интеграла реакции к ее сечению на тепловых нейтронах увеличивается вклад систематической погрешности со стороны нормировочного коэффициента, учитывающего неоднородность потока нейтронов (на примере ряда As, Sm, Au). Данная особенность обусловлена неоднородным распределением нейтронов разных энергетических групп в зоне активации: отношение потоков тепловых и резонансных нейтронов варьируется от  $25,5 \pm 5,6$  для верхних позиций облучательного канала и до  $46 \pm 12$  для нижних позиций. Для решения данной проблемы мы предлагаем использовать набор индивидуальных для каждого элемента нормировочных коэффициентов вместо ранее предложенного метода коррекции данных с использованием мониторов  $^{140}\text{La}$ .

Проверка результатов ИНАА на основе СО горных пород различного минерального состава продемонстрировала высокую согласованность данных с паспортными содержаниями аналитов в СО. Отклонения полученных данных от сертифицированных значений для нескольких СО объясняются особенностями состава пробы и могут быть компенсированы уменьшением объема тестового образца и выбором оптимальной продолжительности облучения и выдержки образцов после активации.

Сравнение результатов определения микрокомпонентного состава хвостов бывшей золотоизвлекательной фабрики № 2 в г. Балей, полученных на установке ИНАА ИХ ДВО РАН, с данными, полученными на установке ИРЕН ЛНФ ОИЯИ, также показало высокую сходимость результатов анализа. Кроме того, полученные данные согласуются с литературной информацией о составе хвостов. Расхождения в результатах ИНАА для отдельных элементов в значительной степени обусловлены несовершенством ранее использовавшейся процедуры нормировки плотности потока нейтронов в канале облучения и могут быть устранены путем совершенствования процедур калибровки.

Полученные результаты свидетельствуют о высоких метрологических характеристиках установки ИНАА в Институте химии ДВО РАН и открывают возможности для эффективного применения этого метода при анализе сложного минерального сырья в Дальневосточном регионе России.

**Финансирование.** Работы по нейтронно-активационному анализу на установке ИНАА ИХ ДВО РАН выполнены в рамках государственного задания ФГБУН Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, тема № 0205-2025-0002. Работа Н. С. Маркина на установке ИРЕН ЛНФ ОИЯИ выполнена в рамках осенней сессии 2023 г. программы START ОИЯИ.

**Благодарности.** Авторы благодарят сотрудников ОИЯИ с. н. с. к. ф.-м. н. С. Б. Борзакова и ведущего инженера С. С. Павлова за конструктивную критику и ценные комментарии, позволившие улучшить качество работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cook N.J., Ciobanu C.L., Ehrig K., Slattery A., Verdugo-Ihl M.R., Courtney-Davies L., Gao W. // *Minerals*. 2017. V. 7, No. 12. P. 233.
2. Lane D.J., Cook N.J., Grano S.R., Ehrig K. // *Miner. Eng.* 2016. V. 98. P. 110–121.
3. Kyle J.H., Breuer P.L., Bunney K.G., Pleysier R. // *Hydrometallurgy*. 2012. V. 111. P. 10–21.
4. Cook N.J., Ciobanu C.L., Williams T. // *Hydrometallurgy*. 2011. V. 108, No. 3–4. P. 226–228.
5. Kuzhuget R.V., Ankusheva N.N., Pirajno F., Mongush A.A., Butanaev Y.V., Suge-Maadyr N.V. // *Minerals*. 2022. V. 12, No. 6. P. 712.
6. Whitworth A.J., Forbes E., Verster I., Jokovic V., Awatey B., Parbhakar-Fox A. // *Clean. Eng. Technol.* 2022. V. 7. P. 100451.
7. Krasavtseva E.A., Makarov D.V., Maksimova V.V., Selivanova E.A., Ikkonen P.V. // *J. Min. Sci.* 2021. V. 57, No. 3. P. 531–538.
8. Shaforostova E.N., Kosareva-Volod'ko O.V., Belyankina O.V., Solovykh D.Y., Sazan-kova E.S., Sizova E.I., Adigamov D.A. // *Resour.* 2023. V. 12, No. 2. P. 28.
9. Cacciuttolo C., Cano D., Custodio M. // *Toxics*. 2023. V. 11, No. 5. P. 462.
10. Manca P.P., Massacci G., Mercante C. // *Proc. 18th Symp. on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production*. Cham, Switzerland: Springer Intern. Publ., 2019. P. 149–159.
11. Юргенсон Г. А., Шумилова Л. В., Хаткова А. Н. // *Бюл. Забайкальск. гос. ун-та*. 2021. Т. 27, № 4. С. 45–54.
12. Munita C. S., Glascock M. D., Hazenfratz R. // *Rec. Adv. Anal. Tech.* 2019. V. 3. P. 179–227.
13. Garg A. N., Batra R. J. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1986. V. 98, No. 1. P. 167–194.
14. Martin R. C., Knauer J. B., Balo P. A. // *Appl. Radiat. Isot.* 2000. V. 53, No. 4–5. P. 785–792.
15. Muzafarov A. M., Mustafoev M. A., Kulmatov R. A., Sharafutdinov U. Z. // *Min. Inf. Anal. Bull.* 2021. V. 3, No. 1. P. 110–118.
16. Verbeke J. M., Leung K. N., Vujic J. // *Appl. Radiat. Isot.* 2000. V. 53, No. 4–5. P. 801–809.
17. Bayanov B. F., Belov V. P., Bender E. D., Bokhovko M. V., Dimov G. I., Kononov V. N., Kukanov N. K., Palchikov V. E., Pivovarov R. A., Silvestrov G. I., Skrinisky A. N., Soloviov N. A., Taskaev S. Yu. // *Nucl. Instr. Meth. A.* 1998. V. 413, No. 2–3. P. 397–426.
18. Kase T., Harada H. // *Nucl. Sci. Eng.* 1997. V. 126, No. 1. P. 59–70.
19. Ivannikov S. I., Markin N. S., Golub A., Zhelezov V. V. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023. V. 332, No. 9. P. 3753–3761.
20. Jaćimović R., De Corte F., Kennedy G., Vermaercke P., Revay Z. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014. V. 300. P. 589–592.
21. Sumbaev A., Kobets V., Shvetsov V., Dikansky N., Logatchov P. // *J. Instrum.* 2020. V. 15. P. T11006.
22. Lobachev V. V., Dmitriev A. Yu., Borzakov S. B., Smirnov A. A., Zhironkin I. S., Golubkov E. A., Shvetsov V. N. // *Phys. Part. Nucl. Lett.* 2023. V. 20, No. 5. P. 1064–1072.
23. Pavlov S. S., Dmitriev A. Y., Chepurchenko I. A., Frontasyeva M. V. // *Phys. Part. Nucl. Lett.* 2014. V. 11. P. 737–742.
24. Pavlov S. S., Dmitriev A. Y., Frontasyeva M. V. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 309. P. 27–38.
25. Dmitriev A. Y., Pavlov S. S. // *Phys. Part. Nucl. Lett.* 2013. V. 10. P. 33–36.

26. *Dmitriev A. Yu., Borzakov S. B.* // Phys. Part. Nucl. Lett. 2019. V. 16. P. 772–778.
27. *Ivannikov S. I., Ivanov V. V., Markin N. S., Ruslan A. V., Zemsikova L. A.* // Ind. Lab. Diagn. Mater. 2024. V. 90. P. 19–30.
28. *Zivkovic Z., Danyushevsky L., Halley S., Barker S., Baker M.* // Geochem.: Explor. Environ. Anal. 2023. V. 23, No. 2. P. 2022–2054.
29. Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison. ISO 13528:2022 Copyright Office. Geneva, 2015.
30. *Balaram V., Subramanyam K. S. V.* // Adv. Sample Prep. 2022. V. 1. P. 100010.
31. *Adachi A., Adachi A., Nojima S., Hagiwaras Y., Hamamoto M., Kobayashi T.* // Environ. Technol. 1991. V. 12, No. 1. P. 93–96.
32. *Post J. E.* Manganese Oxide Minerals: Crystal Structures and Economic and Environmental Significance // Proc. Nat. Acad. Sci. 1999. V. 96, No. 7. P. 3447–3454.

Получено 10 октября 2025 г.