

На правах рукописи

Андрянов Алексей Юрьевич

**Автордиография с использованием различных источников
активации и компьютерных способов обработки для
определения благородных металлов в геологических образцах**

02.00.02 - Аналитическая химия



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2004

Работа выполнена в Институте геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

- Научный руководитель:** кандидат химических наук
Колотое В.П.
- Научный консультант:** кандидат геолого-минералогических наук
Шилобреева С.Н.
- Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук
Платов Ю.М.
кандидат химических наук
Голубцов И.В.
- Ведущая организация:** **Московский инженерно-физический институт (государственный университет)**

Защита состоится 25 ноября 2004 г. в 14 а с . 20 мин. на заседании диссертационного совета Д.002.109.01 в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Косыгина, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН.

Автореферат диссертации разослан 27 октября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.002.109.01,
доктор химических наук



Кубракова И.В.

Общая характеристика работы

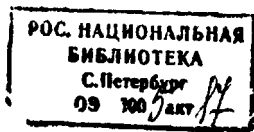
Актуальность работы

Развитие методов локального анализа, обладающих низкими пределами обнаружения, является одним из приоритетных направлений современной аналитической химии. Эти методы применяются в различных областях науки и техники. Например, решение многих фундаментальных проблем современной геохимии напрямую связано с изучением распределения микроэлементов между матрицей и различными минералами, между сосуществующими фазами и по глубине в исследуемом образце. При этом определение элементов платиновой группы (ЭПГ) и золота в образцах различного генезиса представляет особый интерес для выяснения механизмов взаимодействия ядра и мантии Земли, проблем планетообразования, метеоритики и др. Основной особенностью геологических образцов является гетерогенный фазовый и сложный химический состав, а также малые размеры (до мкм) сосуществующих фаз. ЭПГ и золото обычно присутствуют в породах в концентрациях на уровне 10^{-5} — 10^{-7} %. Эти элементы концентрируются в геологических образцах как в виде дискретных минералов платиновой группы, так и в виде твердых растворов в других минералах. Поэтому разработка методов локального определения ЭПГ и золота важна как для решения фундаментальных проблем геохимии, так и для поисковой геологии.

Для исследования распределения ЭПГ и золота между сосуществующими фазами необходимы неразрушающие методы аналитического контроля, обеспечивающие локальное определение элементов в фазах с низким пределом обнаружения (10^{-5} — 10^{-7} %) и высоким пространственным разрешением (до долей микрона), характеризующиеся экспрессностью, высокой воспроизводимостью и правильностью, возможностью одновременного определения нескольких элементов.

Активационная автордиография, являясь одним из методов локального анализа, предназначена для изучения пространственного распределения элементов в образцах после их облучения ионизирующим излучением для образования радионуклида, который используют как источник аналитического сигнала. Из различных вариантов активационной автордиографии для изучения распределения ЭПГ и золота наибольший интерес представляет активационная бета-автордиография, отличающаяся низкими пределами обнаружения и высоким пространственным разрешением.

Для исследования распределения ЭПГ и золота до сих пор использовали нейтронно-активационную автордиографию (активирование тепловыми нейтронами реактора). Однако, как показала практика, метод пригоден для определения в типичных силикатных образцах, главным образом, золота и иридия.



Несмотря на то, что метод автордиографии развивается давно, его потенциальные возможности далеко не исчерпаны. Расширить сферы применения метода можно несколькими путями. Один из них — применение современных информационных технологий (цифровые способы получения и обработки автордиографических изображений), другой — применение новых, не использованных ранее в автордиографии источников активации. Разработка этих подходов положена в основу данной работы.

Цель работы:

- разработка метода цифровой активационной автордиографии, основанного на двумерной денситометрии с использованием сканеров высокого разрешения;
- разработка методологии компьютерной обработки автордиографических изображений; алгоритмов, структуры и функциональности программы;
- разработка способов повышения селективности метода;
- разработка методик автордиографического определения ЭПГ и золота в геологических образцах.

Научная новизна:

- разработан метод цифровой активационной автордиографии, основанный на двумерной количественной денситометрии с использованием сканеров высокого разрешения и последующей компьютерной обработке автордиографических изображений;
- впервые предложено использовать сочетание гамма-активации и цифровой автордиографии, что обеспечивает возможность определения всех ЭПГ и золота в силикатных образцах.
- предложены способы повышения селективности метода гамма-активационной автордиографии и разработан метод для оценки предела обнаружения.
- разработаны методология математической обработки автордиографических изображений, алгоритмы, структура и функциональность компьютерной программы.

Практическая значимость работы:

- о разработан новый метод цифровой гамма-активационной автордиографии для определения элементов платиновой группы и золота, позволяющий проводить определение элементов как на поверхности, так и по глубине образца (до сотен микрон). Разработанный метод позволяет определять ЭПГ и золото с пределами обнаружения до долей нанограмма и с пространственным разрешением около 10-20 мкм (в зависимости от типа образца и фотодетектора). Разработанный метод может быть использован для локального скрининг-анализа больших серий образцов;

- o разработан метод двумерной денситометрии автордиографических изображений с использованием сканеров высокого разрешения;
- o разработаны методики определения платины, иридия и золота в геологических образцах с помощью компьютерной обработки автордиограмм, которые позволили также оценить глубину залегания включений и коэффициенты распределения ЭПГ и золота между включениями и вмещающей матрицей.

На защиту выносятся:

- * разработка метода цифровой активационной автордиографии, основанной на использовании высокоразрешающих сканеров и программного обеспечения для обработки автордиографических изображений;
- * разработка метода количественной гамма-активационной автордиографии для определения ЭПГ и золота;
- * способы повышения селективности активационной автордиографии ЭПГ и золота (анализ кинетики распада радионуклидов по автордиографическим изображениям, сочетание с высокоразрешающей гамма-спектрометрией, применение различных источников активации);
- * разработка методик определения платины, иридия и золота, интерпретация полученных результатов.

Апробация работы. Результаты работы доложены на следующих конференциях и совещаниях:

1. 10-th Russian-Japan Joint Symposium on Analytical Chemistry (Moscow, 2000).
2. 5-th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (Pontresina, Switzerland, 2000).
3. 17-ое Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 2001).
4. Научная сессия МИФИ-2001 (Москва, 2001).
5. The Sixth Sino-Russian International Symposium on New Materials and Technologies (Beijing, China, 2001).
6. Международный симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии» (Краснодар, 2002).
7. Workshop «Low and intermediate energies electron beams» (Dubna, 2003).
8. 11-я Международная конференция "Modern Trends in Activation Analysis" (Guildford, UK, 2004)
9. Всероссийская конференция «Аналитика России - 2004», (Клязьма, 2004)

Объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов и списка литературы из 51 наименования. Диссертация изложена на 120 страницах печатного текста, включая 38 таблиц и 49 рисунков.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №00-03-32526, №03-03-32615, МАС №01-03-06070, МАС №03-03-06345).

Основное содержание работы

Во «Введении» обоснована актуальность предложенной темы, обозначены цели работы.

Глава 1. Методы локального анализа элементов платиновой группы и золота в геологических образцах (обзор литературы).

Активационная автордиография является одним из старейших методов для изучения распределения химических элементов. В последние два десятилетия метод нейтронно-активационной бета-автордиографии широко применялся для локализации минералов, включений, содержащих отдельные ЭПГ. Развитие альтернативных методов локального анализа (метод индуктивно-связанной плазмы с лазерным пробоотбором, рентгеноспектральный микроанализ, масс-спектрометрия вторичных ионов) составило серьезную конкуренцию традиционному варианту автордиографии, использующего аналоговые методы регистрации и обработки.

Однако потенциал метода далеко не исчерпан. По сравнению с другими методами локального анализа активационная автордиография отличается высоким разрешением (доли микрона) и низкими пределами обнаружения (для ЭПГ это 10^{-5} — 10^{-7} %). Метод автоматически обеспечивает детектирование всей поверхности образца и, в зависимости от ядерно-физических данных изотопа, позволяет обнаружить включения и изучать распределение элементов в некотором приповерхностном объеме образца, при этом площадь исследуемой поверхности может достигать десятков см². В ряде случаев метод обладает высокой избирательностью. Автордиография, основанная на использовании аналоговых методов регистрации и обработки, уступает по экспрессности и автоматизации перечисленным выше локальным методам анализа. В обзоре литературы показано, что до сих пор для исследования распределения ЭПГ и золота в различных образцах применяли нейтронно-активационную автордиографию. Метод основан на использовании активации реакторными нейтронами и позволяет изучать распределение лишь ограниченного числа элементов, в основном, золота и иридия. Поэтому в данной работе поставлены задачи развития цифрового варианта метода активационной автордиографии на примере ЭПГ и золота, а также исследование альтернативных источников активации (ускорителей), которые позволят расширить возможности метода.

Глава 2. Экспериментальная часть

Образцы, облучение, измерение. В работе использовали следующие образцы: природные образцы ультраосновных пород Гальмано-Энанского массива, п-ов Камчатка (шпинель); массива Рай-Из, Полярный Урал; образцы

траппов Норильского района, полуостров Таймыр (ферроплатина); природный образец кварца из Агатовского месторождения Магаданской области (кварц); экспериментальный образец — золото, осажденное на природный минерал (пирит); искусственные образцы, имитирующие включения, изготовленные с использованием композитной эпоксидной смолы. Все образцы готовили в виде полированных аншлифов и активировали с использованием микротрона ИФП РАН или реактора института атомной энергии им. И.В. Курчатова. Гамма-спектрометрию проводили с использованием полупроводникового детектора и многоканального анализатора (Canberra). Для обработки гамма-спектров использовали программное обеспечение Genie2000 (Canberra) и ASPRO (разработка ГЕОХИ). Для автордиографических исследований применяли фотодетектор KODAK BioMax MR Film.

Применение сканеров для получения цифровых изображений и денситометрии. Количественные оценки в автордиографии основаны на измерении оптической плотности фотодетектора, которая пропорциональна поглощенной дозе. Для получения цифровых изображений и денситометрии автордиограмм предложено использовать высокоразрешающие (документные) сканеры. На предмет соответствия задачам денситометрии были протестированы следующие типы сканеров: офисный планшетный сканер со слайд-адаптером (Mustek ScanExpress 12000P), слайд-сканер (Microtek FilmScan 3600) и барабанный сканер (Heidelberg PrimeScan D 8200).

Результатом сканирования является двумерный массив пикселей (точек), формирующих изображение. Размер пикселя непосредственно связан с пространственным разрешением сканера, а интервал значений пикселей определяет динамический диапазон передаваемых градаций цвета или серого тона при работе в черно-белом режиме. В табл. 1 приведены данные, характеризующие разрешение использованных сканеров.

Табл. 1. Пространственное разрешение используемых сканеров.

Разрешение сканирования (оптическое), dpi	Размерточки (R), мкм	Марка сканера		
600	42	Mustek ScanExpress 12000P	Microtek FilmScan 3600	Heidelberg PrimeScan D 8200
1200	21			
2400	И	-	-	
3600	7	-	-	
9600	3	-	-	
11000	2	-	-	

При работе с серийно производимыми фотографическими детекторами и полированными аншлифами обычный вариант метода автордиографии обеспечивает пространственное разрешение не более 10 мкм, но в ряде случаев разрешение метода может быть доведено до 1-5 мкм. Очевидно, что

максимальное разрешение сканера должно быть выше, чем предполагаемое разрешение метода автордиографии.

Исследована зависимость отклика сканера (Q) от оптической плотности (D) сканируемой пленки, полученные данные представлены на рис. 1. Использовали стандартную пленку KODAK Q60, соответствующую стандарту ANSI* IT8.7/1.

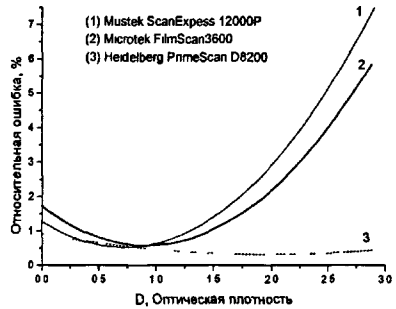
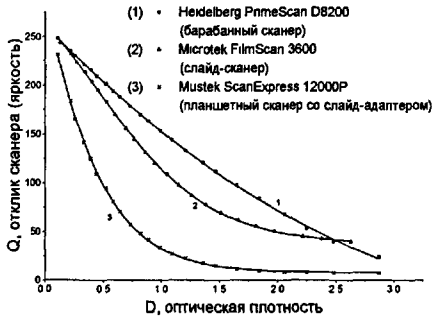


Рис. 1. Зависимость отклика сканера от оптической плотности. Аппроксимация сигмоидальной зависимостью (сплошная линия).

Рис. 2. Зависимость относительной погрешности денситометрии от оптической плотности для различных типов сканера.

Установлено, что отклик всех типов сканеров может быть достаточно точно аппроксимирован сигмоидальным распределением:

$$Q = \frac{P_1 - P_2}{1 + e^{(D-x_0)/dx}} + P_2, \quad (1)$$

где P_1, P_2 - параметры уравнения.

Оценена погрешность денситометрии с использованием сканера. Установлено, что она зависит от величины измеряемой оптической плотности. Оценки для различных типов сканеров представлены на рис. 2, из которого следует, что более точные результаты достигаются при использовании барабанного сканера (кривая 3). Следует отметить, что при измерении оптических плотностей в интервале 0-1,5 погрешность денситометрии не превышает нескольких процентов для сканера любого типа.

Экспериментально показано, что результаты денситометрии с использованием сканера и микрофотометра, обычного используемого при

* ANSI American National Standards Institute — Национальный Институт Стандартизации США.

обработке автордиограмм, практически идентичны. Основным достоинством применения сканеров является получение двумерной картины распределения оптической плотности, в отличие от микрофотометра, который дает одномерное распределение. Двумерная денситометрия имеет ряд преимуществ, в частности, позволяет по полученным значениям оптической плотности исследовать топологию включений, характеризующую распределение элементов. Так, например, топология поликристаллического включения хромита в дуните (рис. 3, а), заметно отличается от «правильной» поверхности металлического Fe-Co включения (рис. 3, б). Кроме того, результаты сканирования могут быть сохранены в виде цифрового компьютерного изображения, которое можно трансформировать и обрабатывать с помощью различных программ.

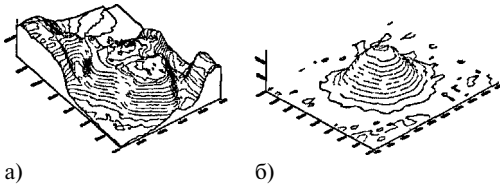


Рис. 3. Топология включений: а) фаза поликристаллического хромита, б) металлическая кобальтсодержащая фаза.

Градуировка фотодетектора для определения флюенса бета-частиц. Для целей количественных определений методом автордиографии проводили калибровку фотодетектора, т.е. определяли значение оптической плотности от величины флюенса бета-частиц (H), попавших на фотодетектор (рис. 4). В случае бета-частиц радионуклида ^{90}Sr эта зависимость носит экспоненциальный характер:

$$D = 1,8 \times (1 - e^{-0,2 \times H'}) \quad \text{где } H' = H \times 10^{-6}, \beta\text{-част./см}^2. \quad (2)$$

Показано, что для $D < 0,75$ зависимость оптической плотности от флюенса практически линейна (рис. 5):

$$D = (0,30 \pm 0,015) \times H'. \quad (3)$$

Погрешность определения флюенса в интервале оптических плотностей 0-1,7 не превышает 10%, при большем значении оптической плотности погрешность определения флюенса резко возрастает вследствие эффекта насыщения детектора. Поэтому во всех проводимых экспериментах зоны автордиограмм, имевшие оптическую плотность свыше 1,6-1,7, считались переэкспонированными и не подлежащими дальнейшей обработке.

Компьютерные программы для обработки автордиограмм. Для обработки автордиограмм использовали программы Adobe Photoshop и Scion Image. Из-за недостаточной функциональности программ общего назначения для обработки автордиограмм, было решено разработать собственное программное обеспечение.

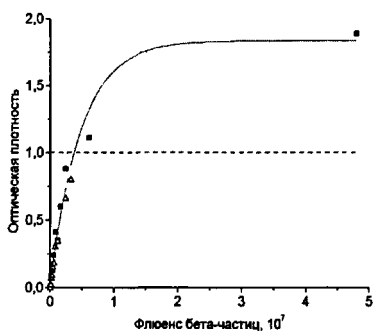


Рис. 4. Градуировочная зависимость отклика детектора от флюенса бета-частиц (источник ^{90}Sr), β -част./ см^2 .

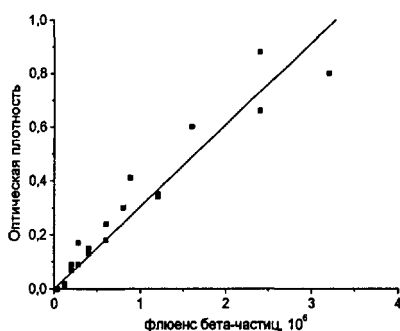


Рис. 5. Линейный участок градуировочной зависимости отклика детектора от флюенса бета-частиц (источник ^{90}Sr), β -част./ см^2 .

Ниже перечислена функциональность разрабатываемого нами программного обеспечения: импорт бинарного файла в формате битовой карты в специальную программную структуру; проведение градуировок сканера и фотодетектора; задание отдельных зон изображения, подлежащих обработке; использование ряда цифровых фильтров для обработки автордиографических изображений; поиск зон включений, определение их границ, параметров зоны включения (оптическая плотность, координаты «центра тяжести» и др.); построение сечений по отдельным выбранным направлениям; генерация отчета по результатам обработки.

Пути повышения селективности метода автордиографии. Метод активационной автордиографии не отличается высокой селективностью. Изображение на автордиограмме, в принципе, может создать любое ионизирующее излучение. Оптическая плотность определяется флюенсом бета-частиц, эффективностью его взаимодействия с фотодетектором и длительностью экспозиции. Следовательно, сочетание различных перечисленных параметров может производить одинаковый конечный эффект. Поэтому одной из задач стала разработка способов повышения селективности метода автордиографии. Предложено использовать различные источники активирования образцов, сочетать активационную автордиографию с гамма-спектрометрией, применять математическую обработку изображений для анализа динамики изменения удельной (на единицу времени) оптической плотности анализируемых зон автордиограмм во времени для оценки периода полураспада радионуклидов, образующих изображение.

Выполнены расчеты активированности ЭПГ и золота с использованием нейтронного генератора (нейтроны с энергией 14 МэВ) и тормозного излучения микротрона (гамма-излучение, $E_{\text{max}}=25\text{-}30$ МэВ). Уровень наводимой

радиоактивности при облучении на микротроне в среднем заметно выше по сравнению с нейтронным генератором, а перечень радионуклидов, образующихся при облучении на микротроне, хотя и перекрывается с перечнем радионуклидов, образующихся при использовании генератора, но заметно шире. Учитывая эти обстоятельства, мы сфокусировали внимание на исследовании возможностей активационной автордиографии с использованием микротрона. Для этого были проведены исследования активируемости ЭПГ и золота, измерены соответствующие гамма-спектры и оценен выход радионуклидов, результаты приведены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных следует:

- все ЭПГ и золото активируются тормозным излучением с образованием радионуклидов со «средними» (часы-дни) периодами полураспада, удобными для практического анализа методом автордиографии;
- все радионуклиды, образующиеся из ЭПГ и золота, могут быть зарегистрированы как методом автордиографии, так и гамма-спектрометрии. Кроме того, уровни наведенной активности для большинства радионуклидов соизмеримы, а это означает, что смеси этих элементов могут быть проанализированы гамма-спектрометрически без видимых проблем (ядерная интерференция за счет образования Rh из Pd не критична, так как Rh может быть измерен по ^{102}Rh).

Имея в виду, что гамма-спектрометрия, как правило, обеспечивает однозначную идентификацию радионуклидов (гамма-излучателей), присутствующих в образце, для повышения надежности радионуклидной интерпретации автордиограмм следует привлекать результаты, полученные при гамма-спектрометрии этого же образца. Сочетание этих методов особенно эффективно, если пределы обнаружения радионуклидов будут сопоставимы между собой.

Разработана методика для оценки нижнего предела обнаружения ЭПГ и золота методом активационной автордиографии. Методика складывается из следующих этапов: распознавание (детектирование) включения в образце (эту процедуру можно провести визуально или с использованием программного обеспечения), оценка оптической плотности в зоне включения и, оценка предела обнаружения, основанная на выходе аналитического радионуклида при активации и эффективности регистрации его бета-излучения фотодетектором.

Детектирование включения. Задача заключается в выделении некоторой двумерной зоны, соответствующей включению, на фоне образца. В качестве одного из подходов использовали визуальный способ. Для этого программным путем был создан ряд изображений, содержащих зоны различного размера с возрастающей оптической плотностью, которые были размещены как на равномерном (постоянном) фоне, так и на реальном фоне (вуаль), оптическая плотность которого обычно составляла 0,21.

Табл. 2. Оценка наведенной активности ЭПГ и золота при облучении тормозным излучением микротрона (время облучения 30 мин, ток 2,5 мкА) и некоторые характеристики образующихся радионуклидов.

Эл-т	Ядерная реакция	Аналитический радионуклид	Аналитические гамма-линии, кэВ	Период полураспада	Активность (А), Бк/мг	Выход бета-излучения (Y_{β})	Максимальная энергия бета-частиц, кэВ
Ru	(γ , n)	^{97}Ru	216	2,9 дн.	150	1,00	1115
	(γ , n)	^{103}Ru	497	39,3 дн.	90	1,00	763
	(γ , p)	(^{95}Ru) \rightarrow ^{95}Tc	765	20 ч.	850	1,00	1691
	(γ , p)	(^{95}Ru) \rightarrow $^{95\text{m}}\text{Tc}$	204	61 дн.		0,96	
Rh	(γ , n)	^{102}Rh	475	207 дн.	27	1,00	1150 (20%) 2323 (80%)
	(γ , 2n)	$^{101\text{m}}\text{Rh}$	307	4,34 дн.	85	0,92	542
	(γ , n)	$^{102\text{m}}\text{Rh}$	475	2,9 г.	0,7	1,00	2300
Pd	(γ , n)	^{101}Pd	296	8,5 ч.	300	1,00	1980
	(γ , n)	^{103}Pd	-	17 дн.	-	1,00	543
	(γ , n)	$^{109}\text{Pd} \rightarrow (^{109}\text{Ag})$	88	13,7 ч.	2900	1,00	1115
	(γ , p)	(^{101}Pd) \rightarrow $^{101\text{m}}\text{Rh}$	307	4,3 дн.	8	0,92	542
	(γ , p)	^{105}Rh	319	35,4 ч.	34	1,00	566
Os	(γ , n)	^{183}Os	381	13 ч.	0,8	1,00	2130
	(γ , n)	^{185}Os	646	93 дн.	4	1,00	1012
	(γ , n)	^{191}Os	129	15,4 дн.	88	1,00	313
Ir	(γ , n)	^{190}Ir	187	11 дн.	140	1,00	2000
	(γ , n)	^{192}Ir	316	73,8 дн.	50	1,00	1046 (5%) 1459 (95%)
Pt	(γ , n)	^{191}Pt	539	3 дн.	37	1,00	1019
	(γ , n)	^{197}Pt	191	18,3 ч.	814	1,00	718
Au	(γ , n)	^{196}Au	355	6,18 дн.	2300	1,00	1506 (92%) 696 (8%)

Показано, что средний визуальный порог детектирования зоны нестационарности размером 4×4 пикселя составил 3 стандартных отклонения для случая реального фона и 20% превышения фона в случае равномерного фона. Таким образом, приняв порог детектирования включения равным 3σ , минимальная оптическая плотность составит 0,12 (сигнал за вычетом вуали), что соответствует флюенсу бета-частиц 4×10^5 β -част./см², (см. уравнение (3)). В пересчете на площадь включения (4×4 пикселя) это эквивалентно $n_{\beta} = 4 \times 10^5 \times 7 \times 10^{-6} \approx 3$ бета-частицы.

Для оценки предела автордиографического обнаружения предложено использовать следующую формулу:

$$m_{DL} = \frac{n_{\beta} \times C_{geom}}{A \times Y_{\beta} \times t}, \text{ МГ}, \quad (4)$$

где A - выход детектируемого радионуклида (табл. 2); Y_{β} - выход бета-излучения при распаде (табл. 2); $n_{\beta}=3$ (порог детектирования бета-излучения); $C_{geom}=2$ (поправка на 2π -геометрию измерения), t - продолжительность экспонирования (сек).

По формуле (4) оценены пределы автордиографического обнаружения всех ЭПГ и золота (табл. 3). При расчете использовано допущение о равенстве эффективности регистрации излучения всех радионуклидов, испускающих бета-частицы в интервале энергий 500-2000 кэВ, что соответствует имеющимся в литературе сведениям об удельных потерях энергии при прохождении бета-частиц через вещество.

Табл. 3. Пределы обнаружения ЭПГ и золота методом гамма-активационной автордиографии.

Хим. элемент	Гамма-активационная автордиография	Инструментальный гамма-активационный анализ	
	Предел обнаружения, нг (продолжительность экспонирования 10 ч.)	Предел обнаружения, нг (естественный фон лаборатории, продолжительность охлаждения — 1 день; продолжительность набора спектра— 10 ч.)	Размер кубического включения, соответствующего пределу обнаружения, мкм
Ru	0,16	60	17
Rh	1,6	200	25
Pd	0,04	420	33
Os	1,4	120	17
Ir	1	180	20
Pt	0,18	450	28
Au	0,06	7	7

Для сравнения в табл. 3 приведены пределы обнаружения ЭПГ и золота методом инструментального гамма-активационного анализа (ИГАА) в отсутствии мешающих элементов (1σ критерий превышения сигнала над фоном). В этой же таблице приведен расчетный размер гипотетического включения (в виде куба), масса которого соответствует пределу обнаружения метода ИГАА. Видно, что размер такого включения близок к разрешению метода автордиографии, что делает обоснованным сочетание метода активационной автордиографии и гамма-спектрометрии для повышения надежности интерпретации автордиограмм.

Предложена методика для радионуклидной идентификации зон автордиограмм, основанная на оценке периода полураспада по данным

денситометрии. Она состоит в том, что изображения отсканированных авторадиограмм импортируются в программу Photoshop, позволяющую размещать полученные изображения в отдельных слоях. Затем изображения в слоях совмещаются, т.е. позиционируются так, чтобы каждая точка изображения авторадиограммы имела одну и ту же координату. По измеренным значениям оптических плотностей строится график зависимости натурального логарифма удельной (на час экспонирования) оптической плотности от времени охлаждения образца (рис. 6). В случаях, когда продолжительность экспонирования соизмерима с периодом полураспада радионуклида, вводится поправка активности на его распад во время экспонирования. Так как, в общем случае, период полураспада неизвестен, то для его оценки использовали итерационную процедуру. По значению тангенса угла наклона аппроксимирующей прямой рассчитывали значение постоянной распада (λ). Модельные эксперименты показали, что оценить по данным денситометрии периоды полураспада отдельных компонентов смесей радионуклидов можно только для бинарных смесей, если периоды полураспада компонентов различаются не менее, чем в четыре раза.

Коррекция результатов денситометрии при обработке серии авторадиограмм. Результирующее авторадиографическое изображение кроме измеряемого сигнала (радиоактивности) включает ряд случайных факторов, влияющих на величину оптической плотности. Для учета влияния случайных факторов предполагали, что оптическая плотность вуали для всех авторадиограмм одной серии должна быть постоянной. Также полагали, что одни и те же факторы в одинаковой мере будут влиять на величину оптической плотности как анализируемого образца, так и вуали. Исходя из этого, введен корректирующий коэффициент (k_i) для измеряемой оптической плотности каждой авторадиограммы одной серии:

$$k_i = 1 - \frac{D_{e,i} - \langle D_e \rangle}{\langle D_e \rangle} \quad (5)$$

где $D_{e,i}$ - оптическая плотность вуали данной (i -той) авторадиограммы серии; $\langle D_e \rangle$ - средняя оптическая плотность вуали по всей серии экспериментов.

Скорректированное значение оптической плотности авторадиограммы есть произведение измеренной оптической плотности и корректирующего коэффициента k_i .

Для экспериментальной проверки предложенного подхода была получена серия авторадиограмм от облученного на микротроне искусственного образца, имитирующего медное включение. Из кривой распада (рис. 6) без введения какой-либо коррекции оптической плотности вычислен период полураспада ^{64}Cu , равный $14,8 \pm 2,4$ ч. После коррекции данных по формуле (5) значение периода полураспада составило $13,5 \pm 1,8$ ч. Учитывая, что табличное значение периода

полураспада ^{64}Cu равно 12,7 ч., можно сделать вывод, что предложенный подход обоснован, а его применение позволяет получать более точные результаты.

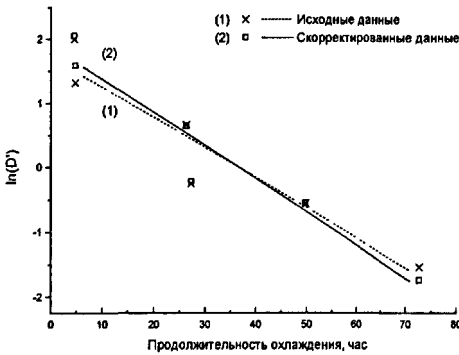


Рис. 6. Зависимость удельных значений оптической плотности от времени охлаждения для ^{64}Cu .

Изучение мешающего влияния элементов на автордиографическое определение ЭПГ и золота. Для оценки мешающего влияния элементов на автордиографическое детектирование ЭПГ и золота выбраны радионуклиды, которые потенциально могут образоваться в результате ядерных реакций как на пороодообразующих элементах, так и на элементах, сопутствующих ЭПГ и золоту. Искусственный образец, моделирующий включения различных элементов, облучали на микротроне (рис. 7, а). По анализу серии автордиограмм проводили оценку степени влияния различных элементов при их автордиографическом детектировании.

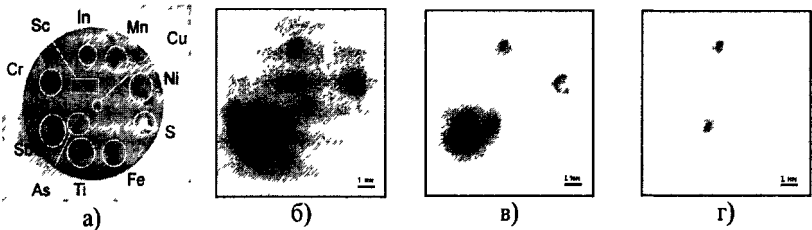


Рис. 7: а) фотография поверхности искусственного образца с вмонтированными элементами (матрица-эпоксидная смола с наполнителем); б) автордиограмма: 5 ч. охлаждения, экспонирование 1 ч; в) автордиограмма: 72 ч. охлаждения, экспонирование 1 ч; г) автордиограмма: 37 дн. охлаждения, экспонирование 1 ч.

Матрица искусственного образца на автордиограмме, полученной после 5 часов охлаждения (рис. 7, б), дает заметный отклик ($D=0,2$), обусловленный наличием в ней кальция. Сурьма дает очень сильное потемнение ($D=1,9$), плотность которого превышает порог для количественной оценки флюенса. Включениям, состоящим из скандия, индия, меди, никеля, мышьяка и титана, на автордиограмме соответствуют зоны с оптической плотностью ($D=0,7-1,6$), что

позволяет проводить количественные измерения флюенса. В то же время, хром, марганец, сера и железо на автордиограмме видны как светлые пятна ($D=0,1$), свидетельствующие, что сигналы от этих элементов ниже предела детектирования и, по существу, они не оказывают влияния на детектирование ЭПГ и золота. К этой же группе можно отнести алюминий, висмут, кобальт, калий, натрий, свинец и кремний, при гамма-активации которых образуются либо очень короткие по времени жизни нуклиды ($T_{1/2}$ менее часа), либо период полураспада которых слишком велик (> 1 года) для образования достаточной активности, либо они не имеют бета-излучения. После 72 часов охлаждения на автордиограмме (рис. 7, в) отсутствуют изображения от матричного кальция (отсутствует контур образца) и скандия, практически распадаются радионуклиды меди и титана, но сигнал от сурьмы еще достаточно интенсивный. Через 37 дней на автордиограмме можно увидеть изображение, сформированное лишь мышьяком и индием (рис. 7, г). Информация о степени мешающего влияния ряда элементов на автордиографическое определение ЭПГ и золота сведена в ряд условных групп и представлена в табл. 4. Из этой таблицы следует, что сильное мешающее влияние на определение ЭПГ и золота оказывают сурьма, мышьяк и индий. Известно, что очень часто в природных образцах сурьма и мышьяк сопутствуют ЭПГ и золоту, поэтому их присутствие косвенно может свидетельствовать о наличии ЭПГ и золота. Важным моментом при учете мешающего влияния сопутствующих элементов является то, что радионуклиды, образующиеся из элементов последних 2-х групп (табл. 4), легко диагностируются гамма-спектрометрически. Эта информация вместе с результатами оценки периода полураспада радионуклидов позволяет надежно интерпретировать получаемые автордиограммы.

Табл. 4. Условная степень влияния на автордиографическое детектирование ЭПГ и

Химический элемент	Условная степень влияния на детектирование ЭПГ и золота
Al, Bi, Co, Cr, Fe, K, Mn, Na, Pb, Bi, S, Si	Не оказывают влияния
Ca, Mg, Sc	Слабое влияние
Cu, Ni, Ti	Умеренное влияние (сигнал сопоставим с сигналом от определяемого ЭПГ и золота)
Sb, As, In	Оказывают сильное влияние

Анализ геологических образцов. Образцы облучали тормозным излучением микротрона в течении 30 мин. и по мере их охлаждения получали ряд автордиограмм и проводили гамма-спектрометрию.

Шпинеель. Из приведенного на рис. 8 гамма-спектра следует, что основные линии спектра обусловлены радионуклидами: ^{57}Sc , ^{51}Cr , ^{24}Na (см. врезку на рисунке). На увеличенном фрагменте спектра (основное изображение) виден

слабый пик ^{197}Pt . Детальная обработка спектра позволила идентифицировать в нем следующие радионуклиды: ^{24}Na , ^{47}Sc , ^{49}Cr , ^{51}Cr , ^{56}Mn , ^{57}Co , ^{57}Ni , ^{197}Pt , ^{64}Cu .

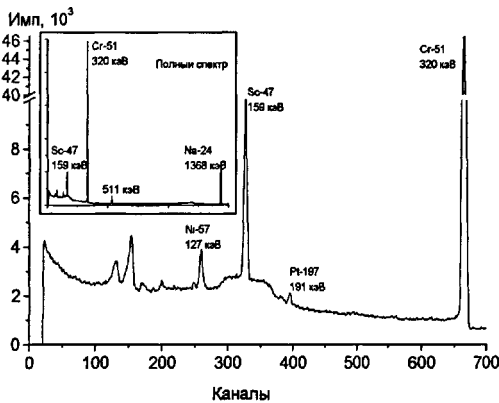


Рис. 8. Гамма-спектр облученного образца шпинели (облучение 30 мин., измерение через 25 ч. после окончания облучения, продолжительность набора спектра 3000 с).

Анализ полученных авторадииограмм (рис. 9) показывает, что селективность обнаружения платины достаточно высокая — после 1,5-часового охлаждения вклад радионуклидов матричных элементов заметно ниже, чем радионуклидов включения (рис. 9, а). Через 3 дня охлаждения контур образца становится практически невидимым, в то время как включение по-прежнему хорошо видно, равно как и зону постепенного перехода от включения к матрице (рис. 9, б). Основными радионуклидами, определяющими сигнал от матрицы, являются ^{56}Mn и ^{24}Na , которые достаточно быстро распадаются ($T_{1/2} = 2,58$ ч. и 14,96 ч., соответственно).

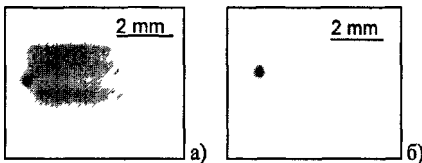


Рис. 9. Авторадииограмма облученного образца шпинели, содержащего включение платины: (а) охлаждение 1,5 ч., экспонирование 2 ч.; (б) охлаждение 72 ч., экспонирование 71 ч.

Чтобы доказать, что темное пятно на авторадииограмме соответствует платиносодержащему включению, был рассчитан период полураспада изотопа, формирующего изображение, по изменению оптической плотности зоны включения во времени. Рассчитанное значение составило 17 ± 3 ч., что близко к табулированному периоду полураспада ^{197}Pt , равному 18,3 ч. Контрольный рентгеноспектральный анализ этого образца подтвердил наличие платины во включении.

Ферроплатина. Анализ изменения оптических плотностей всех включений показал, что период полураспада радионуклидов, которые могли формировать изображения, составляет «2,6 дн. При выборке по периоду полураспада из базы данных по ядерно-физическим свойствам элементов был получен список радионуклидов: ^{191}Pt (2,9 дн.), ^{197}Ru (2,9 дн.), ^{122}Sb (2,7 дн.) и ^{44}Sc (2,4 дн.), которые могут формировать изображение на авторадиограмме. Обработка гамма-спектра, полученного после часового охлаждения, показала наличие следующих радионуклидов ЭПГ: ^{190}Ir (13 дн.), ^{192}Ir (74 дн.), ^{191}Pt (2,9 дн.), $^{197\text{m}}\text{Pt}$ (18 ч.) и некоторых матричных элементов. Гамма-линий от радионуклидов ^{122}Sb , ^{197}Ru и ^{44}Sc в спектре не обнаружено и это позволяет сделать заключение о том, что включения состоят из платины.

Таким образом, изображения, полученные на авторадиограммах, представляют собой распределение платины между включениями и силикатной матрицей (рис. 10).

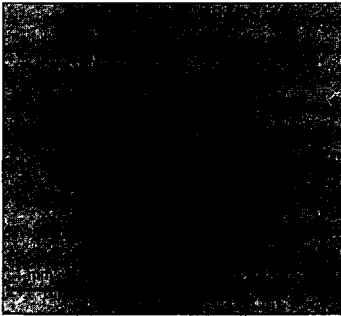


Рис. 10. Авторадиограмма облученного образца ферроплатины.

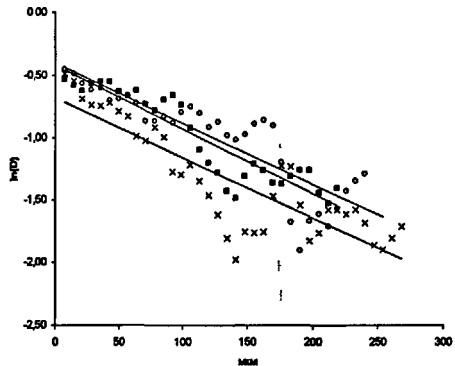


Рис 11. Изменение оптической плотности вдоль выбранных направлений в зависимости от расстояния до включения (мкм).

Оценка коэффициента распределения платины. Благодаря низкому пределу обнаружения платины методом авторадиографии, имеется возможность оценить коэффициент распределения платины между включением и силикатной породой. Для этого выбраны наиболее характерные зоны, присутствующие в анализируемом образце ферроплатины, по которым рассчитали массовый коэффициент распределения платины, равный 0,008.

Оценка профиля распределения платины от расстояния до включения (коэффициента диффузии). Почернения на авторадиограмме образца ферроплатины обусловлены прежде всего распределением платины в образце как в виде включений, так и в рассеянном виде (раствор в силикате или микровключения размером менее микрона). В окрестностях включений (до 300

микрон, что в десятки раз превышает разрешение метода) наблюдается плавное уменьшение оптической плотности, что может быть объяснено диффузией платины во вмещающую силикатную породу. На рис. 11 представлены зависимости $\ln(D)$ от расстояния до включений по выбранным направлениям, свидетельствующие, что профиль изменения оптической плотности практически одинаков. Полученные результаты использованы для оценки коэффициента диффузии платины.

Пирит. Для исследования поведения золота в геохимических процессах, приводящих к его переотложению на различных этапах рудообразования, оценена толщина пленки золота, осаждаемая на различных участках образца. Исследования проводились на образцах пирита, полученных после экспериментов, моделирующих сорбцию золота при высоких температурах и давлениях.

Анализ изменения оптических плотностей во времени для выделенных зон авторадиограмм показал практически одинаковые результаты: период полураспада радионуклидов, которые могут формировать изображение, составляет $\approx 6 \pm 1$ дн., что соответствует ^{196}Au (6,18 дн.). Обработка полученных гамма-спектров показала присутствие радионуклидов: ^{196}Au (образуется из золота), ^{56}Mn , (образуется из железа, являющегося матричным элементом) и пика радионуклида ^{198}Au малой интенсивности (образуется из золота по реакции (п, у), на вторичных нейтронах). Таким образом, изображения, полученные на авторадиограммах, по сути представляют собой распределение золота по поверхности в виде пленки различной толщины (рис. 12).

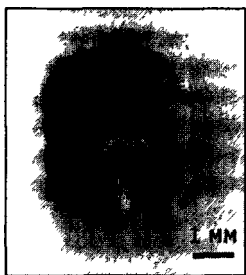


Рис. 12. Авторадиограмма облученного образца пирита с осажженным из раствора золотом (продолжительность охлаждения 14 дней).

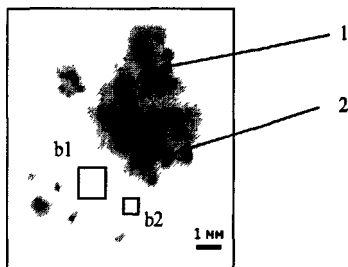


Рис. 13. Авторадиограмма облученного образца природного кварца с включениями золота.

Для оценки толщины пленки золота в разных частях образца предложена следующая формула:

$$x = \frac{-\ln\left(1 - \frac{D_x}{D_R} 1 - e^{-\mu R}\right)}{\mu}, \quad (6)$$

где D_x - оптическая плотность, соответствующая пленке образца; D_R - оптическая плотность для слоя полного поглощения бета-частиц в золоте; μ - линейный коэффициент ослабления бета-излучения ^{196}Au в золоте (250 1/мкм); R - максимальный пробег бета-частиц ^{196}Au в золоте (440 мкм).

Расчет показал, что толщина пленок золота для разных частей образца меняется от 3 до 10 мкм.

Кварц с включениями золота. Метод цифровой гамма-активационной автордиографии был применен для исследования коэффициента распределения золота в природном кварце и исследования глубины залегания отдельных микровключений золота. Образцы природного кварца (аншлифы толщиной ~ 3 мм), содержащие включения золота, облучали тормозным излучением микротрона (ток 8 мкА) в течении 30 мин. По мере охлаждения образца получали автордиограммы и проводили гамма-спектрометрию. Анализ изменения оптических плотностей выделенных зон автордиограмм (рис. 13) показал, что период полураспада радионуклидов, формирующих изображение, составляет $\approx 5,8 \pm 0,7$ дн., что с учетом погрешности определения соответствует периоду полураспада радионуклида ^{196}Au (6,18 дн.). В гамма-спектрах обнаружены пики радионуклидов ^{196}Au и ^{106m}Ag (8,3 дн.) и пик радионуклида ^{198}Au малой интенсивности. Так как радиоактивность ^{106m}Ag на два порядка ниже, чем ^{196}Au , то вкладом серебра в формирование автордиографического изображения можно пренебречь.

Включения 1 и 2 были выведены на поверхность и поэтому характеризуются максимальными значениями оптической плотности. Те зоны, в которых оптическая плотность меньше максимальной, вероятно, соответствуют включениям, находящимся на некоторой глубине, что ведет к уменьшению флюенса бета-частиц, попадающих на фотодетектор. Так как интенсивность потока бета-частиц экспоненциально зависит от глубины залегания включения, то можно оценить глубину залегания включения по следующей формуле:

$$x = \frac{\ln\left(\frac{D_0}{D}\right)}{\mu}, \quad (7)$$

где: D_0 - оптическая плотность фотодетектора от включения, выведенного на поверхность; D - оптическая плотность фотодетектора от включения,

находящегося на глубине x ; μ - линейный коэффициент ослабления излучения бета-частиц. Для кварца (двуокиси кремния) $\mu=30$. Уравнение (7) справедливо для зон автордиограмм, оптическая плотность которых соответствует линейной части градуировки ($D < 0,7-0,8$), в других случаях необходимо учитывать уравнение (2).

Для ряда зон оценены глубины залегания включений золота в матрице образца, которые оказались равными от 240 до 500 мкм.

При анализе автордиограмм (рис. 13) установлено, что зоны образца **b1** и **b2**, соответствующие матрице, одинаковы по величине оптической плотности и показывают схожую с включениями золота динамику изменения оптической плотности во времени ($T_{1/2}=5\pm 1$ дн.). Анализ гамма-спектра образца подтвердил присутствие только радионуклида ^{196}Au , поэтому оптическая плотность зон **B1, B2** определяется присутствием тонкодисперсного золота. Оценили коэффициент распределения золота между включением и матрицей, который оказался равным $k_{\text{объем}} = 0,06$. Массовый коэффициент рассчитывается из объемного коэффициента путем умножения последнего на отношение плотностей кварца и золота:

$$k_{\text{масс}} = k_{\text{объем}} \times \rho_{\text{кварц}} / \rho_{\text{Au}} = 0,007.$$

Данный пример дополнительно иллюстрирует эффективность сочетания гамма-спектрометрии и активационной автордиографии для надежной интерпретации результатов.

Выводы

1. Разработан метод цифровой активационной автордиографии, основанный на двумерной количественной денситометрии с использованием сканеров высокого разрешения. Предложено универсальное уравнение, описывающее отклик всех типов сканеров. Оценена погрешность денситометрии с использованием сканеров, которая не превышает 5% в интервале оптических плотностей 0-1,5. Предложено уравнение градуировки фотодетектора для определения флюенса бета-излучения. Найдено, что погрешность определения флюенса не превышает 10% в рабочей области фотодетектора ($D=0-1,7$). Предложен коэффициент для коррекции результатов денситометрии при обработке серии автордиограмм.
2. Предложено использовать компьютерную обработку изображений в сочетании с гамма-спектрометрией и различными источниками активации для повышения селективности метода автордиографии. Разработаны методология математической обработки автордиографических изображений, алгоритмы, структура и функциональность компьютерной программы.
3. Впервые предложено использовать сочетание гамма-активации и цифровой автордиографии для определения ЭПГ и золота. Найдено, что все ЭПГ и

золото активируются тормозным излучением микротрона с образованием радионуклидов с периодами полураспада, удобными для анализа методами автордиографии и гамма-спектрометрии, установлен выход радионуклидов. Разработан метод для оценки предела автордиографического обнаружения. Оценены пределы обнаружения ЭПГ и золота методом цифровой гамма-активационной автордиографии в силикатных образцах. Пределы обнаружения ЭПГ и золота составляют от двух наногрaмм до его долей, в зависимости от элемента, пространственное разрешение — от 10 до 20 мкм.

4. Изучено мешающее влияние элементов на автордиографическое определение ЭПГ и золота с использованием гамма-активации. Показано, что такие матричные элементы, как Al, Cr, Fe, K, Mn, Na, Si не мешают автордиографическому определению.
5. Разработаны методики определения платины, иридия и золота в геологических образцах. Предложен метод для оценки коэффициента распределения элементов между включением и вмещающей матрицей на примере природных образцов ферроплатины и кварца. Оценена глубина залегания включений в образце природного кварца (до 500 мкм). Предложен метод для оценки толщины пленки золота на различных участках образца пирита (3-10 мкм).
6. Разработанный метод цифровой гамма-активационной автордиографии и методики могут быть рекомендованы для локального определения платины, иридия и золота в силикатных образцах, включая скрининг-анализ.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях

Статьи:

1. Kolotov V.P., Shilobreeva S.N., Andrivanov A.Yu., Dogadkin N.N., Chapyzhnikov B.A., Alenina M.V. Development of digital autoradiography technique for the determination of the platinum-group elements in geological materials // Radiochimica Acta. 2001. V.89. P.765-769.
2. Колотое В.П., Андриянов А.Ю., Догадкин Н.Н., Шилобреева С.Н., Чапыжников Б.А., Ципенюк Ю.М., Коробков В.И. Определение элементов платиновой группы и золота в силикатах методами гамма-активационной автордиографии и инструментального гамма-активационного анализа // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58. №9. С.987-991.

Тезисы:

1. Kolotov V. P., Shilobreeva S.N., Andrivanov A.Yu., Alenina M.V. New Development of Autoradiography Technique // NRC5 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, Pontresina, Switzerland, 2000. Extended Abstracts. P.308.
2. Kolotov V. P., Shilobreeva S.N., Andrivanov A.Yu., Alenina M.V. New Development of Autoradiography Technique // 10-th Russian-Japan Joint

- Symposium on Analytical Chemistry, Moscow and saint Petersburg, 2000. Book of Abstracts. P. 103.
3. Kolotov V.P., Shilobreeva S.N., Andriyanov A.Yu., Dogadkin N.N., Chapyzhnikov B.A., Alenina M.V. Application of digital activation autoradiography for local determination of platinum microinclusions // The Sixth Sino-Russian International Symposium on New Materials and Technologies. Beijing, China, 2001. Proceedings. P.490.
 4. Андрьянов А.Ю., Колотов В.П., Шилобреева С.Н., Догадкин Н.Н., Минаев В.М. Применение гамма-активационной авторадииграфии для локализации микровключений платины в силикатах // Научная сессия МИФИ-2001. Москва, 2001. Сборник научных трудов. С.72.
 5. Колотов В.П., Шилобреева С.Н., Андрьянов А.Ю., Догадкин Н.Н., Чапыжников Б.А., Аленина М.В. Развитие цифровой активационной авторадииграфии для локального анализа микровключений платиновых металлов в геологических образцах // 17-ое Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Москва, 2001. Тезисы докладов С. 154.
 6. Kolotov V.P., Andriyanov A.Yu., Shilobreeva S.N. Densitometry of autoradiographs by scanner // 14-th Radiochemical Conference. Marianske Lazne. Czech Republic, 2002. Booklet of Abstracts. P. 130.
 7. Shilobreeva S.N., Andriyanov A.Yu., Kolotov V.P., Dogadkin N.N., Chapyzhnikov B.A., Alenina M.V. Investigation of platinum group elements distribution in geological samples using gamma activation autoradiography // 14th Radiochemical Conference.. Marianske Lazne., Czech Republic, 2002. Booklet of Abstracts. P.231.
 8. Колотов В.П., Шилобреева С.Н., Андрьянов А.Ю., Догадкин Н.Н., Чапыжников Б.А., Аленина М.В. Локальное определение микровключений платины и золота методом фотоактивационной цифровой авторадииграфии // Международный симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии». Краснодар, 2002. Тезисы докладов. С.62.
 9. Kolotov V.P., Shilobreeva S.N., Andriyanov A.Yu., Korobkov V.I., Dogadkin N.N., Chapyzhnikov B.A. Development of digital gamma-activation autoradiography for determination of platinum group elements inclusions in geological samples //11-th International conference 'Modern trends in activation analysis. Guildford, UK, 2004. P. 184
 10. Колотов В.П., Андрьянов А.Ю., Шилобреева С.Н., Коробков В.И., Догадкин Н.Н., Ципленюк Ю.М., Чапыжников Б.А. Развитие цифровой гамма-активационной авторадииграфии для определения элементов платиновой группы и золота в геологических образцах // Всероссийская конференция «Аналитика России». Москва, 2004. Тезисы докладов. С. 148.

408