

Полиметаллын хүдрийн дээжид үндсэн болон дагалдах элемент тодорхойлох судалгаа

Г.Дамдинсүрэн^{1,2,*}, Н.Отгонпүрэв¹, П.Зузаан¹, О.Сүх¹

¹Цөмийн Физикийн Судалгааны Төв, Монгол Улсын Их Сургууль

²Хэрэглээний Шинжлэх Ухаан Инженерчлэлийн Сургууль, Монгол Улсын Их Сургууль

Судалгааны ажлаар Дорнод аймагт байрлах Улааны полиметаллын ордын цөөн дээжид нейтрон идэвхжлийн болон рентгенфлуоресценцийн шинжилгээгээр үндсэн элементээс гадна ховор шорооны, мөн үнэт металл тодорхойлох зорилго тавин ажиллав. Нейтрон идэвхжлийн шинжилгээний туршилт хэмжилтийг ОХУ – д байрлах ЦШНИ – ийн Цөмийн урвалын лабораторийн электроны хурдасгуур МТ-25 микротрон, гамма спектрометрийн системийг ашиглан хийсэн ба рентгенфлуоресценцийн шинжилгээг МУИС – ийн ЦФСТ – ийн рентген спектрометр дээр хийж гүйцэтгэв. Хэмжилтээр полиметаллын хүдрийн дээжид үндсэн элементээс гадна Sc, Y, La, Ce, Eu, Nd зэрэг ховор шорооны элемент, алт 0.05 – 1 ppm, уран 200 – 500 ppm, тори 10 – 90 ppm агуулгатай гарсан нь сонирхол татахуйц үр дүн юм. Судалгааг цааш үргэлжлүүлэн шинжилгээний бусад аргаар элементийн агуулгыг нарийвчлан тогтоох, бүтээгдэхүүний өртгийг нэмэгдүүлэх боломжтой харагдав. Энэхүү судалгааны ажлыг “Цөмийн цацрагийн хэрэглээ” сэдэвт ажлын хүрээнд хийж гүйцэтгэв.

I. ОРШИЛ

Сүүлийн жилүүдэд манай оронд уул уурхайн үйлдвэр эрчимтэй хөгжиж ховор шороо, ураны болон өнгөт металлын зэрэг байгалийн баялгийн олборлолт эрс нэмэгдэж байна. Үүнтэй уялдан геологийн эрэл хайгуулын ажил хийх, орд газрын нөөц тогтоох, баяжуулах болон олборлох үйлдвэрлэлийн технологийн процессыг удирдан хянах, тэрчлэн үйлдвэрийн бүтээгдэхүүн, хаягдалд элементийн агуулгыг нарийн тогтоох явдал чухал болсоор байна. Дэлхийн жишгээс харахад орчин үед ялангуяа, уул уурхайн үйлдвэрийн технологийн процессыг хянахад атом, цөмийн шинжилгээний аргыг өргөн хэрэглэж байна [1].

Аливаа дээж дэх элементийг тодорхойлоход гамма идэвхжлийн, нейтрон идэвхжлийн, рентгенфлуоресценцийн, атомын шингээлтийн, цацаргалтын зэрэг багажит техникийн олон аргыг олон улсад ашиглаж байна [2-4]. Атом, цөмийн физикийн аргууд нь хугацаа бага зарцуулдаг, химийн урвалж материал хэрэглэдэггүй, үр дүнг боловсруулахад хялбар зэрэг давуу талтай.

Рентгенфлуоресценцийн анализын арга нь мэдрэмж өндөртэй, дээж бэлтгэх боловсруулах арга ажиллагаа хялбар, хурдан шуурхай зэрэг давуу талтай [5-7] бол нейтрон идэвхжлийн шинжилгээний арга нь судалгааны дээжийг эвдэхгүйгээр янз бүрийн төлөвт судалдаг, олон

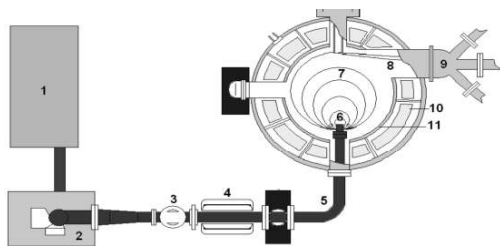
элементийг нэгэн зэрэг өндөр нарийвчлалтай тодорхойлдоогоороо бусад аргуудаас давуу юм.

Энэ ажлаар ОХУ-ын Дубна хотын ЦШНИ-ийн цөмийн урвалын лабораторийн Микротрон МТ-25 дээр шарж идэвхжүүлсэн Дорнод аймагт байрлах Улааны полиметаллын ордын цөөн дээжид НИА-аар, мөн ЦФСТ – ийн рентгенфлуоресценцийн спектрометрийг тус тус ашиглан үндсэн элементээс гадна ховор шорооны элемент, бусад үнэт элементийг илрүүлэх, агуулгыг тодорхойлох, цаашлаад бүтээгдэхүүний өртгийг нэмэгдүүлэх боломжийг харуулахыг зорив.

II. НЕЙТРОН ИДЭВХЖЛИЙН ШИНЖИЛГЭЭ

А. Электроны хурдасгуур микротрон МТ-25
Микротрон МТ-25 хурдасгуурт электрон 25 МэВ энергитэй болтлоо хурдасна. Хурдассан электроны замд тантал (Ta) байг байрлуулахад электроны хурд саарч 0-25 МэВ хүртэл тасралтгүй спектртэй тормозын гамма цацраг гарна. Ийм энергитэй гамма цацрагийг Pb, U, Bi, Au зэрэг хүнд цөмтэй байд тусгахад фото-урвалаар хурдан нейтрон гардаг. Уг нейтроныг фото-нейтрон гэх ба энерги мөн 0-25 МэВ хүртэл тасралтгүй утгатай байна [8]. Электроны цикл хурдасгуур МТ-25 бүдүүвч схемийг зураг 1 – т харуулав.

* Electronic address: g.damdinsuren@seas.num.edu.mn



Зураг 1. Электроны хурдасгуур Микротрон. 1-модуляторын блок, 2-генераторын блок, 3-фаз тохируулагч, 4-ферритэн хаалт, 5-долгион дамжуулагч, 6-резонатор, 7-электроны орбит, 8-электроны урсгал гаргах систем, 9-хуваарилах камер, 10-ороомог, 11-хурдасгах камер

Хүснэгт 1. Хурдасгуурын үндсэн үзүүлэлт

Электроны хамгийн их энерги, МэВ	25
Электроны импульсийн гүйдэл, мА	25
Электроны хамгийн их гүйдэл, мкА	25
Электроны импульсийн урт, мкс	2.2
Гамма квантын гаралт, c^{-1}	10^{14}
Дулааны нейтроны урсгалын нягт, $1/cm^2c$	10^9
Завсрын нейтроны урсгалын нягт, $1/cm^2c$	5×10^7
Хурдан нейтроны урсгалын нягт, c^{-1}	10^{12}
Чадал, кВт	20

Микротроны гамма квант бай дээр тусахад фотоцөмийн (γ, n) урвал болон (γ, f) хуваагдлаар нейтрон үүсдэг. Эндээс үзэхэд микротрон нь цахилгаан соронзон долгионы энергийг их эрчимтэй электрон, гамма-квант, нейтроны урсгал болгон хувиргах төхөөрөмж юм.

В. Гамма спектрометрийн систем

Гамма, рентген цацрагийн спектр судлалд Si(Li), Ge(Li), хагас дамжуулагч цэвэр германи Ge(HP) детектортой спектрометрийг өргөн хэрэглэдэг. Германи ($Z=32$) нь цахиурыг ($Z=14$) бодвол шингээлтийн коэффициент их учир германи нь γ -цацрагийг их шингээдэг. Иймд спектрометрүүдийн бүртгэх чадвартай жишихэд Ge-детектортой спектрометр нь илүү сайн байдаг. 100 см^3 мэдрэмтгий эзлэхүүнтэй Ge(Li) детекторыг хэдэн арван кэВ-ээс хэдэн МэВ хүртэл энергитэй γ -цацрагийг бүртгэхэд хэрэглэдэг.



Зураг 2. Цэвэр германи бүхий гамма-спектрометрийн систем.

Хагас дамжуулагч спектрометрийн энергийн ялгах чадвар нь үндсэндээ γ -цацраг детектор дундуур нэвтрэн өнгөрөхөд детекторын мэдрэмтгий эзлэхүүний аль хэсэгт цэнэг хуримтлагдсан электрон схемийн эхний хэсгийн шуугианаас хамаардаг. Энергийн ялгах чадвар нь γ -цацрагийн энергиэс шугаман хамааралтай. 50 см^3 эзлэхүүнтэй хагас дамжуулагч детектортой γ -спектрометрийн энерги ялгах чадвар нь $E_{\gamma} \sim 1 \text{ МэВ} - 2 \text{ кэВ}$, $3 \text{ МэВ} - 3.5 \text{ кэВ}$ байдаг. Иймд γ -квантын энерги их болоход бүртгэх чадвар буурдаг [9]. Хагас дамжуулагч Ge детектортой гамма спектрометрийн бүтцийг зураг 2 – т үзүүлэв.

Идэвхжүүлсэн дээжүүдийг хагас дамжуулагч цэвэр германи Ge(HP) детектортой спектрометрээр хэмжиж, үр дүнг Canberra S100 болон FitzPeaks Gamma Analysis, MS EXCEL програмуудаар боловсруулав.

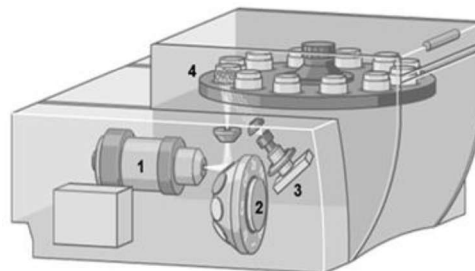
Ижил нөхцөлд хэмжсэн дээжийн болон стандартын идэвхжлийг харьцуулах замаар элементийн агуулгыг тодорхойлдог.

$$C_{\text{дээж}} = C_{\text{стан}} \frac{S_{\text{дээж}} M_{\text{стан}} \Phi_{\text{стан}}}{S_{\text{стан}} M_{\text{дээж}} \Phi_{\text{дээж}}}$$

$C_{\text{стан}}$ – стандарт дээжийн агуулга, $S_{\text{дээж}}$ ба $S_{\text{стан}}$ – стандарт, дээжийн гамма шугамын эрчим, $M_{\text{стан}}$ ба $M_{\text{дээж}}$ – стандарт, дээжийн масс, $\Phi_{\text{стан}}$ ба $\Phi_{\text{дээж}}$ – стандарт, дээж дэх бөөмийн урсгалын завсар.

III. РЕНТГЕНФЛУОРЕСЦЕНЦИЙН ШИНЖИЛГЭЭ

Судалгаанд МУИС-ийн Цөмийн судалгааны төвийн өндөр мэдрэх чадвартай, энергиэр ялгах SPECTRO XEPOS рентгенфлуоресценцийн спектрометрийг ашигласан.



Зураг 3. Энергийг ялгах SPECTRO XEPOS рентгенфлуоресценцийн спектрометрийн бүдүүвч.

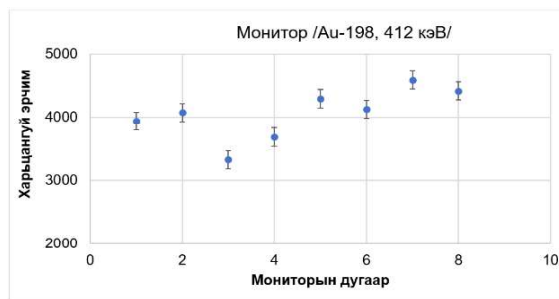
1-Рентген хоолой, 2-Найман ширхэг түйлшрүүлэгч болон хоёрдогч бай, 3-SDD детектор, 4-Дээжийн эргэлддэг тавиур.

Төхөөрөмж нь цахилгаан хөргөлттэй бөгөөд Pd анодтой рентген хоолой, 8 ширхэг хоёрдогч болон туйлшруулагч бай, Mn K α шугамын хувьд 155 эВ-ийн энергийн ялгах чадвартай SDD хагас дамжуулагч детектор, спектрийг тооцоолж үр дүнг боловсруулах програм хангамж бүхий компьютер зэргээс бүрддэг (Зураг 3).

IV. ТҮРШИЛТ БА ҮР ДҮН

Хүдрийн дээжийг СНК-2, ПИЭН611, SL-1 гэсэн харьцуулах стандарт дээжүүдийн хамт дулааны нейтроны урсгалаар 6 цаг шарж, дээж тус бүрийг 2, 20, 80 цагийн хугацааны засвартайгаар хүлээсний дараа 5, 15, 30 минутын хугацаагаар тус тус хэмжилтийг хийв. Судлах болон харьцуулах стандарт дээжийн жин ~3.5 гр байв. Дээж тус бүр дээрх дулааны нейтроны урсгалын нягтын өөрчлөлтийг 5 мкгр масстай алтан мониторуудыг ашиглан 2.69 өдрийн хагас

задралын үетэй $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$ урвалын 411.8(95.5) кэВ энергитэй гамма шугамын тусламжтай тодорхойлсон (зураг 4).



Зураг 4. Нейтроны урсгалын нягтын өөрчлөлт

Полиметаллын хүдрийн дээжид нейтрон идэвхжлийн шинжилгээний аргаар тодорхойлсон элементийн дүнг хүснэгт 2 – т нэгтгэн харуулав.

Хүснэгт 2. Полиметаллын хүдрийн дээжид НИА-аар тодорхойлсон элементийн дүн

Элемент	Дээжийн дугаар				
	х3	х9	х10	х12	х19
Na, ppm	1797±533	1643±538	1693±526	2962±553	2090±534
K, %	2.61±0.51	2.47±0.68	2.83±0.70	3.53±0.69	1.61±0.60
Sc, ppm	14.4±1.7	30.1±2.8	24.0±1.9	17.7±2.1	15.3±1.7
Mn, %	0.394±0.05	0.624±0.06	0.425±0.6	0.290±0.05	0.392±0.05
Fe, %	5.50±0.33	9.54±0.42	6.56±0.38	4.70±0.47	7.51±0.37
Co, ppm	218±15	214±16	312±18	62±12	30±9
Zn, %	2.56±0.01	1.890±0.09	3.04±0.01	1.86±0.09	0.973±0.02
Ga, ppm	16.1±1.3	24.6±1.6	12.6±1.4	9.3±0.9	19.6±1.4
As, ppm	3615±27	5681±79	5156±54	3850±33	936±14
Sn, ppm	0.33±0.02	0.85±0.02	0.05±0.01	0.11±0.02	0.87±0.02
Sb, ppm	29.3±2.6	19.0±1.8	47.5±3.0	50.2±3.6	52.2±3.4
Ba, ppm	43±5	118±8	60±15	64±12	312±16
La, ppm	85.0±1.2	114.3±0.8	115.4±1.3	107.4±0.9	59.2±1.4
Eu, ppm	0.60±0.08	0.20±0.05	0.10±0.03	0.40±0.05	0.08±0.02
W, ppm	50.2±2.6	12.9±1.4	53.5±3.2	14.4±1.0	19.5±1.3
Au, ppm	0.72±0.03	1.00±0.04	0.69±0.03	0.11±0.02	0.06±0.01
U, ppm	301±3	473±6	177±5	231±5	487±8

Хүснэгт 2 – ээс харахад Fe, Zn, As, Co зэрэг полиметаллын үндсэн элементүүдээс гадна дагалдах элемент болох Sc, La, Eu, Au, U гэсэн ховор шорооны болон үнэт металлын агуулгыг тодорхойлов. Зарим дагалдах элементийн агуулга өндөр байгаа нь сонирхол татахуйц үр дүн юм.

Рентгенфлуоресценцийн аргаар хийсэн шинжилгээнд хүдрийн дээжүүдийг 65 мкм ширхэглэлтэй болтол бутлан тээрэмдэж, стандарт дээжүүдтэй адил нэгэн төрөл

болгосон. Стандарт болон хүдрийн дээжүүдийг 32 мм голчтой майлар ёроолтой полимер саванд жигд дарж нягтруулан хэмжилтэд бэлтгэсэн.

Хэмжилтийн хугацаа 300 секунд. Спектрийг SPECTRO XEPOS спектрометрийн X-LabPro болон рентген спектр боловсруулалтын ерөнхий программ AXIL, тооцооны MS Excel зэрэг программуудыг ашиглан боловсруулалт хийж, үр дүнг тооцоолж гаргасан (хүснэгт 3).

Хүснэгт 3. Полиметаллын хүдрийн дээжүүд дэх үндсэн болон дагалдах элементийн агуулгыг РФА-ын аргаар тодорхойлсон дүн ($\pm 15\%$)

Элемент	Дээжийн дугаар				
	х3	х9	х10	х12	х19
Si, %	12.6	21.92	9.44	24.23	23.7
K, %	1.16	3.25	0.84	3.42	2.50
Ca, %	1.94	2.35	1.82	1.47	2.55
Ti, %	0.054	0.058	0.046	0.058	0.048
Mn, %	0.342	0.584	0.347	0.276	0.486
Fe, %	11	8.21	10.6	4.59	7.32
Cu, %	0.691	0.188	0.831	0.165	1.526
Zn, %	4.16	2.65	3.79	2.89	1.61
As, %	0.086	0.170	0.074	0.154	0.037
Rb, %	0.084	0.0178	0.056	0.0150	0.0134
Sr, %	0.064	0.0173	0.061	0.0103	0.0186
Y, ppm	26	8	21	< DL	3
Zr, %	0.0238	0.0401	0.0228	0.0432	0.0402
Ba, %	0.0313	0.0469	0.0373	0.0482	0.0381
La, ppm	900	57	1100	71	16
Ce, ppm	540	150	310	220	92
Nd, ppm	21	24	45	56	77
Pb, %	0.91	0.82	1.08	2.46	0.78
Th, ppm	87	7	65	26	32

Хүснэгтээс харахад полиметаллын хүдрийн дээжид лантан, цери, неодим зэрэг ховор шорооны элементүүдээс гадна зэс, цайр, хүнцэл, хар тугалга, төмөр зэрэг элементүүд өндөр агуулгатай байгаа нь харагдаж байна.

Зэс, цайр, хүнцлийн өндөр агуулга бүхий полиметаллын хүдрийн дээжид элемент хоорондын нөлөөг тооцсон рентгенфлуоресценцийн өвөрмөц арга шаардлагатай.

V. ДҮГНЭЛТ

Нейтрон идэвхжлийн шинжилгээгээр Fe, Zn, As, Co гэсэн үндсэн элементээс гадна Sc, La, Eu гэсэн ховор шорооны үндсэн элемент Au, U гэсэн үнэт металлуудын агуулгыг тодорхойлов. Рентгенфлуоресценцийн аргаар шинжилгээ хийхэд Cu, Zn, As, Fe зэрэг элемент өндөр агуулгатай байгаа нь элемент хоорондын нөлөөг тооцсон өвөрмөц арга боловсруулах шаардлагатайг харуулав.

Хэмжилтээр полиметаллын хүдрийн дээжид үндсэн элементээс гадна Sc, Y, La, Ce, Eu, Nd зэрэг ховор шорооны элемент, алт 0.05 – 1 ppm, уран 200 – 500 ppm, тори 10 – 90 ppm агуулгатай байгааг тогтоов.

Туршилтын дүнгээс харахад атом, цөмийн физикийн аргыг хоршин уул уурхайн экспортын

бүтээгдэхүүнд нарийвчилсан шинжилгээ хийж, дагалдах үнэт ховор элементийн хэмжээг тогтоож, бүтээгдэхүүний үнэд шингээн тооцох боломжтой нь харагдаж байна.

VI. НОМ ЗҮЙ

- [1] Цөмийн цацрагийн хэрэглээ, Шинжлэх ухааны суурь судалгааны сэдэвт ажлын тайлан 2014-2016, Улаанбаатар хот, 2017 он.
- [2] P.G. Jeffrey. Chemical Methods of Rock Analysis// Pergamon Press New York, 2 nd ed.
- [3] G.F.Kirkbright, M.Sargent. Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy. // Academic Press, New York, 1974.
- [4] J.J.Labrecque, J.M.Bensen, R.E.Van Grieken. Determination of Ba, La, Ce and Nd in Lateritic materials by various energy dispersive X-ray Fluorescence techniques and Neutron Activation Analysis. // X-ray spectrometry. vol.15, 13-18, 1989.
- [5] J.J. Labrecque, W.C.Parker, D.Adames. Application of an americium-241 source for the determination of barium, lanthanum and cerium in lateritic material by X-ray fluorescence. // Journal of Radioanalytical Chemistry, vol. 59, N1, 1980, p.193-201.

- [6] П.Зузаан. Исследование и разработка методик рентгенофлуоресцентного анализа природных материалов // Дисс. на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук, 1985, 186 с.
- [7] P.Zuzaan, N.Gansukh, B.Dalhsuren, S.Davaa. Development and application EDXRF analysis REE in ore samples. //Тезисы докладов III Всероссийская и VI Сибирская конференция по спектральному анализу. Иркутск 6-9 октября 1998, с.
- [8] Д.Баатархүү бусад. Электроны цикл хурдасгуур, МУИС.ЭШБ, №4(137), хуудас 109-119, Улаанбаатар хот, 1998 он.
- [9] Н.Ганбаатар, С.Даваа, Ж.Сэрээтэр. Цөмийн спектр судал, МУИС Хэвлэх үйлдвэр, Улаанбаатар хот, 2006 он.