

3. Кульчицкий Л. И., Коновалова Н. Ю., Габлюбов Ф. А. Определение параметров сдвиговой прочности глинистых пород.—Разведка и охрана недр. 1985, № 7, с. 49—50.
4. Маслов Н. П. Прикладная механика грунтов. М.: Машстройиздат, 1949, 328 с.
5. Месчан С. Р. Экспериментальная реология глинистых грунтов. М.: Недра, 1985, 342 с.
6. Ничипорович А. А. Сопротивление глинистых грунтов сдвигу при расчете гидротехнических сооружений на устойчивость. М.: Стройиздат, 1948, 128 с.
7. Тер-Мартirosян Э. Г., Тищенко В. А., Якубов М. М. Влияние плотности и влажности глинистого грунта на его деформационные свойства—Приложение численных методов к задачам геомеханики. Межвуз. сб. научных трудов. М.: МИСИ, 1986, с. 156—167.
8. Цытович Н. А. Механика грунтов. М.: Госстройиздат, 1951, 528 с.
9. Tidemann H. Über die Schubfestigkeit bindiger Boden—„Bautechnik“, 1937—v. 10, № 13—p. 8—14.

Известия АН АрмССР, Науки о Земле, 1988, XL1, № 6, 49—53

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК: 553.776:550.835

С. Е. МАРГАРЯН, А. Г. ХУДАВЕРДЯН

ИЗОТОПНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ БРОМА И СТРОНЦИЯ В РАССОЛАХ

В настоящее время в области геологических, геофизических и геохимических исследований широко внедряются высокочувствительные, экспрессные методы анализа элементного состава вещества. Особое значение имеют ядерно-физические методы анализа, основанные на эффектах взаимодействия излучения с веществом.

Химические элементы и их соединения, используемые в народном хозяйстве, добываются в основном из твердого минерального вещества—руды. Однако, кроме твердых руд в природе существуют и так называемые жидкие руды—растворы с высоким содержанием полезных компонентов. Природные водные растворы с минерализацией свыше 35—50 г/л принято называть рассолами [2].

Общая минерализация рассолов достигает 300—600 г/л. Набор растворимых элементов в рассолах специфичен для разных по своему строению, геотермическому режиму и истории геохимического развития региона.

В настоящее время во многих странах ведутся работы как по изучению элементного состава рассолов, так и их практического использования с целью добычи определенного круга элементов и их соединений.

Объектом наших исследований являлись рассолы Припятского прогиба (Белорусская ССР), как наиболее перспективного региона для добычи полезных ископаемых из рассолов. Более или менее достаточно в этих рассолах изучено содержание и распределение следующих основных макрокомпонент: NH_4 , Na, K, Mg, Ca, Sr, Mn, Fe, Cl, Br, I, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, HCO_3 , SO_4 [1, 2].

Однако до настоящего времени почти не был известен микросостав этих рассолов из-за сложности, трудоемкости, малочувствительности и малопродуктивности используемых для этих целей классических методов химического анализа.

Разработанная нами ранее методика оптимального нейтронно-активационного анализа рассолов позволяет определить концентрации таких элементов, как: Na, Cl, K, Ca, Mn, Zn, Ga, As, Br, Cd, Sr, In, Sb, I, Ba, Er, W, Sc, Co, Ag, Hf, La, Au, Cr, Se, Fe, Gd, Rb, Eu, обнаруженных в этих рассолах [5].

Однако, учитывая, что метод нейтронно-активационного анализа подразумевает использование ядерного реактора, а классические методы химического анализа трудоемки, малопроизводительны и, следовательно, не позволяют проводить массовые анализы, нами были изучены возможности экспрессного и относительно простого в реализации флуоресцентного метода анализа рассолов, в частности, одновременно анализа содержания брома и стронция.

Бром—важнейший после хлора компонент анионной части рассолов. Средние содержания брома достигают 1—7 г/л. Содержание стронция колеблется от 0,1 до 6,2 г/л. Отметим, что содержание брома и стронция в рассолах определяется величиной их минерализации (М) и пропорциональна глубине вскрытия рассолов (Н). Массовые анализы рассолов позволяют более точно установить зависимости типа $Bг, Sr=f(H, M)$, что важно для построения гидрохимических схем, установления степени корреляции между макро- и микрокомпонентами и т. п.

1. Подготовка образцов и стандартов. Образцы рассолов предварительно выпаривались до сухого остатка (С. О.), перемешивались с NaF до полного устранения гигроскопичности, растирались в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния и прессовались в специальные держатели из оргстекла с лавсановым дном толщиной 5 мм.

Необходимость добавки NaF обусловлена тем, что после выпаривания образцы сразу, поглощая влагу из воздуха, кристаллизировались, неконтролируемо меняя как концентрацию определяемых элементов в С. О., так и геометрию измерения. С другой стороны, натрий и фтор, как легкие элементы, практически не возбуждаются изотопом ^{109}Cd , используемом нами, следовательно, не могут создавать дополнительного фона в спектрах излучения. И если учесть, что при изготовлении стандартных образцов также добавляется NaF в соизмеримых количествах, то влияние этой добавки на результаты анализа можно полностью исключить. Исходя из известного состава макрокомпонент рассолов, их минерализации и процента С. О. в смеси с NaF [2] (табл. 1), за основу стандартных образцов бралась смесь 23% NaCl+77% NaF. К этой смеси добавлялись KBr и SrO в определенных пропорциях. Было приготовлено десять стандартных образцов с содержанием брома от 0,05 до 0,55%; стронция 0,05—0,7%. Наличие брома в поваренной соли учитывалось облучением «пустой» основы.

Приготовленные таким образом стандарты, как и анализируемые образцы, тщательно перемешивались, растирались и помещались в держатели из оргстекла.

2. Метод и аппаратура. Метод флуоресцентного анализа (ФА) основан на регистрации характеристического излучения анализируемого элемента, возникающего при взаимодействии низкоэнергетического гамма- и рентгеновского излучений с веществом [4].

В данной работе для возбуждения характеристического рентгеновского излучения брома ($BгK_{\alpha}=11,9 кэВ, K_{\beta}=13,4 кэВ$) и стронция ($SrK_{\alpha}=14,1 кэВ, K_{\beta}=15,8 кэВ$) использовались стандартные ампульные источники радонуклида ^{109}Cd с энергией 22,16 кэВ, $T_{1/2}=453$ дня, общей активностью $7,4 \cdot 10^8$ Бк (20 мКи), которые помещались в кадмиевый держатель и устанавливались на полупроводниковый Si (Li) детектор типа БДРК—1/25, в геометрии $45^{\circ}/90^{\circ}$. Энергетическое разрешение детектора составляло 220 эВ на линии FeK_{α} (6,4 кэВ). Для определения интенсивности аналитических фотопиков использовался спектрометр СЭС 2—03 «Лангур» с анализатором импульсов АИ—1024—95. На рис. 1 изображена геометрия измерений и блок-схема установки. Оптимальная геометрия облучения обеспечивает достаточно хорошее отношение сигнал/фон. Очевидно, что при определении брома и стронция при данных условиях анализа «мешающими» могут быть такие элементы, как As, Y, Zr, Se и Rb. Как отмечено выше,

нейтронно-активационным методом нами оценены порядки содержания этих элементов в рассолах; $As \sim 10^{-4}$ г/л, $Se \sim 10^{-3}$ г/л, $Rb \sim 10^{-4}$ г/л. Иттрий и цирконий нами не обнаружены.

Следовательно, учитывая высокое разрешение полупроводникового детектора и низкие содержания этих элементов в рассолах (на 3—4 порядка меньше, чем Вг и Sr), влиянием их на результаты анализа можно пренебречь. Измерения проводились в насыщенном слое с учетом изменения элементного состава пробы. Содержание элементов в пробе определялось относительным методом, путем сравнения интенсивностей аналитических линий пробы (N_n) и стандартного образца ($N_{ст}$). Интенсивность зарегистрированной аналитической линии (как для пробы, так и для образца) нормировалась к пику некогерентного (комптоновского) рассеяния ($N_{н.р}$), т. е. аналитическим параметром использовалось отношение ($N_i/N_{н.р}$).

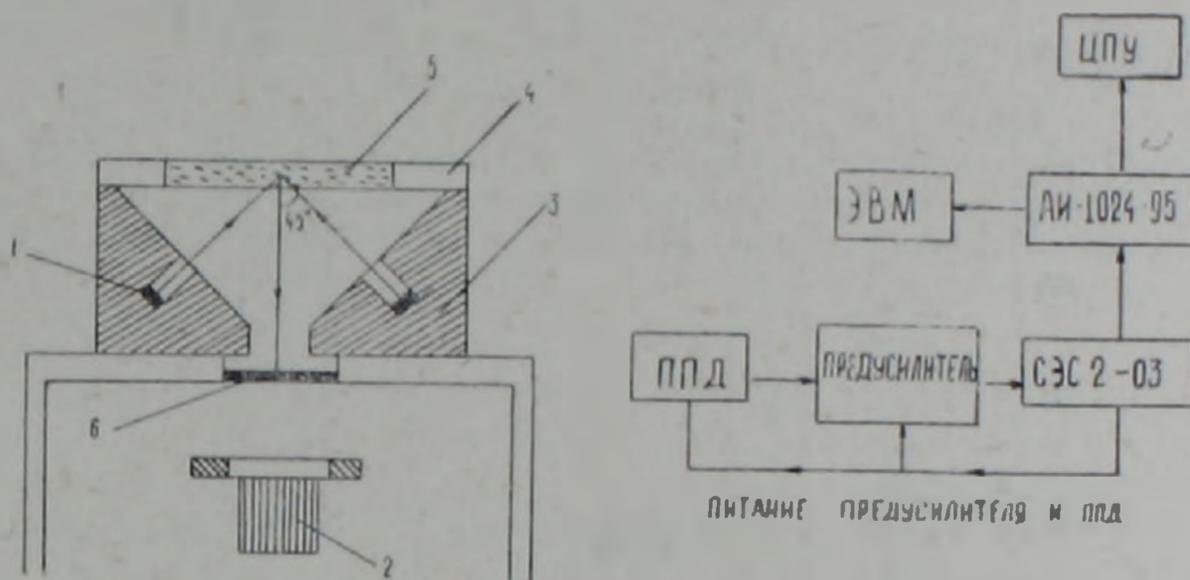


Рис. 1 Геометрия измерений и блок-схема установки.
1—источники ^{109}Cd ($\varnothing = 3$ мм, $h = 3$ мм); 2—Si(Li)—детектор;
3—кадмиевый держатель источников; 4—держатель пробы из орг-стекла; 5—анализируемая проба; 6—бериллиевое окно.

Этот метод (спектральных отношений) позволяет уменьшить зависимость результатов анализа не только от абсорбционных свойств пробы, но также и от изменения геометрических условий и активности источника, кроме этого позволяет при анализе разных типов рассолов использовать одни и те же стандартные образцы.

Результатирующий спектр гамма- и рентгеновского излучений при облучении образца источником ^{109}Cd приведен на рис. 2.

Концентрацию элементов в пробе (C_n) определяли по формуле:

$$C_n = \frac{N_n \cdot N_{н.р.}^{ст}}{N_{ст} \cdot N_{н.р.}^n} \cdot C_{ст} \cdot \frac{A}{B},$$

где C_n — содержание элемента в рассоле, г/л.

$C_{ст}$ — содержание элемента в стандарте, ‰.

A — содержание С. О. в рассоле, г/л.

B — содержание С. О. в смеси с NaF, ‰.

$N_{н.р.}^n, N_{н.р.}^{ст}$ — интенсивности линий некогерентно-рассеянного излучения в пробе и стандарте соответственно.

Вычисления площадей пиков и фона приводились по следующей известной формуле:

$$N = \sum_{m=-n}^{m=+n} N_m - (N_{-n} + N_{+n}) \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

где N_m — отсчет в m -ом канале анализатора,

N_{-n}, N_{+n} — отсчеты в каналах, ограничивающих измеряемый фотопик,

n — число каналов, лежащих вправо (или влево) от максимума фотопика.

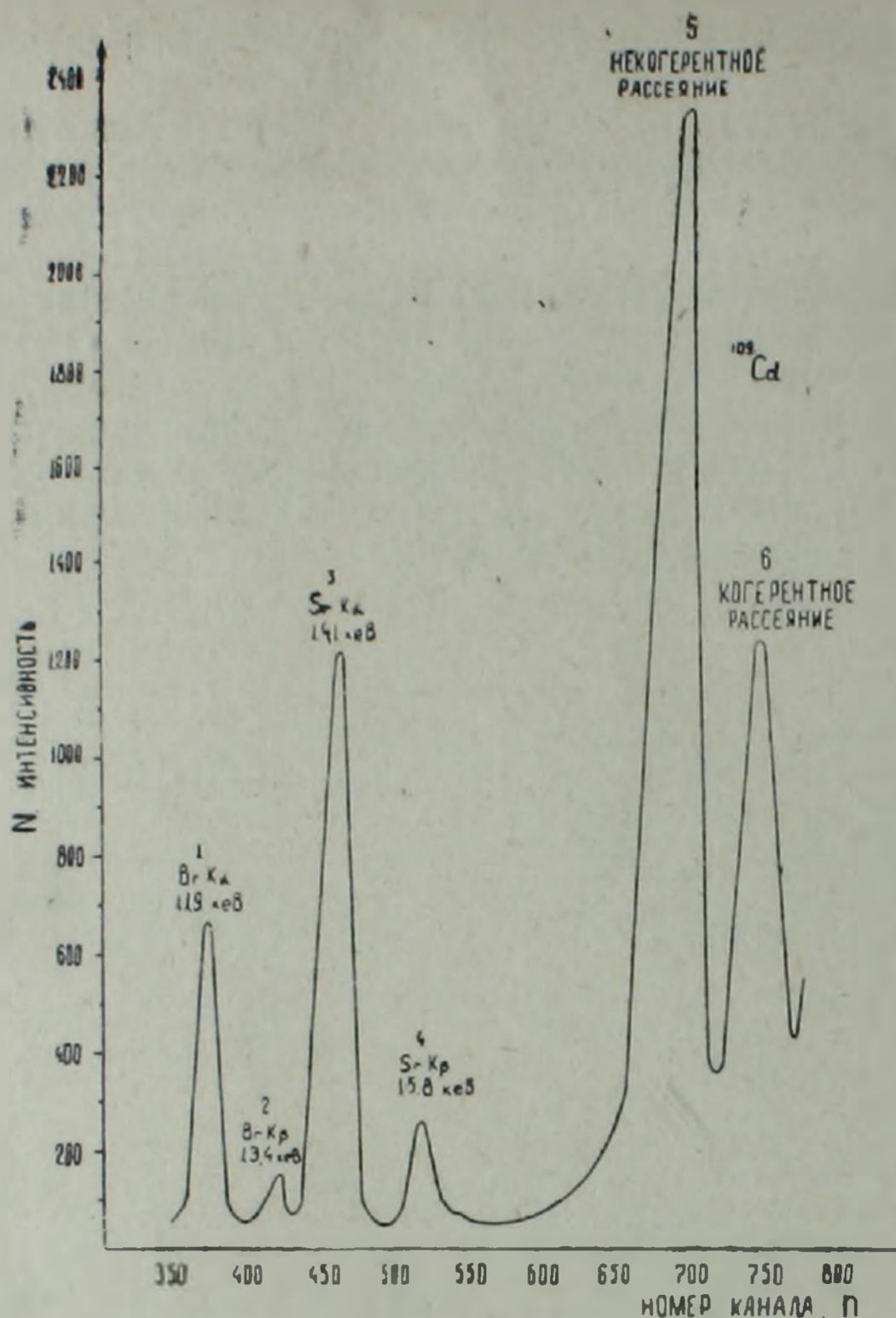


Рис. 2. Спектр излучений пробы рассола.
1,2,3,4—характеристическое флуоресцентное излучение, 5,6—некогерентное и когерентное рассеяние в пробе.

Таблица 1
Сравнительные результаты химического и флуоресцентного анализов определения брома и стронция

| № | Интервал (м.) | Сухой остаток (С.О.) (г/л) | % С.О. в смеси с Na F | Бром (г/л) | | Стронций (г/л) | |
|----|---------------|----------------------------|-----------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| | | | | химический анализ | флуоресц. анализ | химический анализ | флуоресц. анализ |
| 1 | 3145--3198 | 436.8414 | 26.69 | 6.1942 | 6.550±0.100 | 2.6245 | 4.036±0.058 |
| 2 | 3840--3862 | 386.4865 | 24.30 | 4.6576 | 5.001±0.087 | 4.5098 | 4.654±0.064 |
| 3 | 1785--1857 | 246.2237 | 19.98 | 0.216 | 0.133±0.007 | 0.1359 | 0.208±0.007 |
| 4 | 3449--3445 | 352.2877 | 22.61 | 2.5745 | 3.135±0.056 | 3.4246 | 5.319±0.070 |
| 5 | 2238--2294 | 315.3406 | 21.09 | 0.8438 | 0.523±0.016 | 0.3982 | 0.616±0.014 |
| 6 | 3818--3880 | 374.345 | 23.85 | 4.8502 | 4.541±0.070 | 2.9612 | 3.298±0.047 |
| 7 | 2767--2794 | 414.1313 | 25.66 | 5.3216 | 5.810±0.091 | 4.2998 | 5.413±0.073 |
| 8 | 2454--2529 | 352.6331 | 22.79 | 2.9133 | 3.028±0.058 | 4.9932 | 3.497±0.050 |
| 9 | 3433--3624 | 224.6469 | 18.60 | 1.7962 | 1.778±0.033 | 1.9245 | 3.324±0.044 |
| 10 | 2039--2049 | 315.620 | 21.08 | 0.8302 | 0.514±0.016 | — | 0.620±0.014 |

3. Результаты измерений. Разработанная методика была использована для анализа содержания брома и стронция в десяти образцах рассолов. Образцы параллельно были проанализированы химическими методами. В табл. 1 приведены сравнения результатов химического анализа и результатов ФА. Уравнение кривой регрессии имеет следующий вид:

для брома $y=0,915x+0,164$, коэффициент корреляции $k=0,992$, для стронция $y=0,784x+0,163$, $k=0,841$.

Время одновременного анализа брома и стронция—5 мин (без учета времени подготовки образцов), чувствительность— 10^{-3} %.

Отметим, что при использовании ЭВМ, методика позволяет полностью автоматизировать весь процесс анализа, тем самым повышать экспрессность и понижать себестоимость элементоопределений.

Ереванский госуниверситет

Поступила 15.V.1998.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гарецкий Р. Г., Кудельский А. В. Жидкие руды Белоруссии.—«Природа», 1982. № 2. с. 18—23
2. Кудельский А. В., Шиманович В. М., Махнач А. А.—Гидрогеология и рассолы Припятского нефтегазоносного бассейна Минск: Наука и техника, 1985 223 с.
3. Плотников Р. Н., Пшеничный Г. А. Флюоресцентный рентгенорадиометрический анализ—М.; Атомиздат, 1973. 264 с.
4. Мамиконян С. В.—Аппаратура и методы флюоресцентного рентгенорадиометрического анализа,—М.; Атомиздат, 1976. 280 с.
5. Гордадзе Г. П., Маргарян С. Е., Кудельский А. В., Надибаидзе А. Г., Худавердян А. Г. Исследование возможностей использования нейтронного активационного анализа для определения элементного состава рассолов.—Сб.: Изучение состава горных пород и природных вод (методы исследований) Минск: Наука и техника, 1988, с. 144—145.

Известия АН АрмССР. Науки о Земле, 1988, ХLI, № 6, 53—57

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК: 551.78/.79 (479.25)

М. Б. РЫБАКОВ, А. Н. ПАЛИЦЫНА

ДОПЛИОЦЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛОРИЙСКОГО ПЛАТО (МАЛЫЙ КАВКАЗ)

В статье излагаются результаты глубинного геологического картирования под покровами плиоцен-четвертичных вулканитов Лорийского плато. Методика подлавого картирования разрабатывалась сотрудниками ВСЕГЕИ на примере Малого Кавказа в 1981—1987 г.г. Основы методики подлавого картирования описаны в [3].

Для подлавого картирования на Лорийском участке были использованы следующие материалы: геологические карты, созданные в УГ АрмССР (Р. Хачатрян, Э. Харазян и др.) с неснятым покровом молодых лав, магнитные и гравиметрические карты, созданные ВИРГ'ом и УГ АрмССР, аэрофотоснимки разного масштаба, результаты комплексного геолого-геофизического, петрофизического и геохимического изучения доплиоценовых и покровных комплексов, выполненного сотрудниками ВСЕГЕИ по методике, описанной в [1]. Перечисленные материалы послужили основой составления тектоно-магматической схемы доплиоценовых образований Лорийского плато. Важнейшая информация была получена при геолого-геофизическом изучении керн 24 скважин, пробуренных Гидрогеологической экспедицией УГ АрмССР. Она позволила подтвердить и уточнить схему, которая до того, по существу, являлась схемой комплексной интерпретации дистанционных материалов.

В горных хребтах, окружающих Лорийское плато, закартированы и охарактеризованы петрофизически по результатам предшествовавших [2 и др.] и собственных исследований протерозойские (?) слабо магнитные метаморфические сланцы, реже амфиболиты, мраморы, гнейсы и кварциты Локского массива с плотностью $2,75 \pm 0,06$ г/см³; юрские, преимущественно вулканогенные слабо магнитные породы средне-основного (до дацитов) состава с плотностью $2,73 \pm 0,08$ г/см³—в