

ВИБІР СПОСОБУ ОБЛІКУ ЕФЕКТУ МАТРИЦІ В РЕНТГЕНРАДІОМЕТРИЧНОМУ МЕТОДІ АНАЛІЗУ РУД КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

(Рекомендовано членом редакційної колегії д-ром геол. наук, доц. С.Є. Шнюковим)

Розглянуто спосіб спектральних відношень, що дозволяє врахувати вплив речовинного складу наповнювача на результати радіометричного аналізу руд багатоконпонентних родовищ кольорових металів.

The method of spectral relations that allows to take into account the influence of stuff's material composition on the results of radiometry analysis of ores of non-ferrous metals multicomponent deposits is proposed.

В рентгенорадіометричному методі аналізу (РРА) елементного складу поліметалічних руд однією з головних проблем є мінімізація впливу матричного ефекту. Термін "матричний ефект" об'єднує сукупність факторів, що негативно впливають на точність РРА. До таких факторів відносяться: вибіркове поглинання флуоресцентного випромінювання K – і L – краями елементів-завад; додаткове збудження ліній елементів, що визначаються, випромінюванням елементів-завад; додаткове збудження ліній елементів, що визначаються, розсіяним випромінюванням радіоактивного джерела; вплив елементів, які в процесі РРА не визначаються, на величину масового коефіцієнта послаблення; наявність в збуджуючому спектрі двох інтенсивних ліній; ефекти другого і третього порядків та багато інше. Такий об'ємний список складових матричного ефекту однозначно свідчить про те, що повністю вилучити його вплив на результати РРА руд поліметалічних родовищ неможливо. Мова може йти тільки про мінімізацію впливу.

Нині розроблено декілька способів, що дозволяють в тій чи іншій мірі або ж повністю усунути, чи значно зменшити вплив речовинного складу наповнювача на результати рентгенорадіометричного аналізу (РРА). Найбільш перспективним вважається метод стандарт-фону, заснований на використанні розсіяного досліджуваного об'єктом випромінювання в якості внутрішнього стандарту. Різні модифікації цього методу використовуються у всіх сучасних енергодисперсійних рентгенофлуоресцентних спектрометрах (EDXRF).

Вперше метод стандарт-фону для рентгеноспектрального аналізу був запропонований Адерманом і Кемпом в 1958 році. Цей метод, на відміну від інших, має дві суттєві переваги: 1 – не вимагає трудомісткої підготовки проб, оскільки виміри проводяться тільки в насичених шарах; 2 – досить простий з точки зору апаратурної реалізації. В рентгенорадіометрії отримали широке розповсюдження дві його модифікації – метод спектральних відношень і метод двох джерел. Для родовищ кольорових металів більш підходить перший з них.

Метод спектральних відношень вперше був запропонований В.А. Мейсром і В.С. Нахабцевим для аналізу важких елементів. Аналітичним параметром в цьому методі слугує відношення потоків рентгенівської флуоресценції елемента, що аналізується, і первинного випромінювання радіонукліда, розсіяного досліджуваного об'єктом [1]. Метод дає хороші результати при аналізі об'єктів, в яких відсутні елементи, K – чи L – краї поглинання яких знаходяться між енергіями аналітичної лінії елемента, що аналізується, і розсіяного випромінювання. Метод дозволяє знизити залежність результатів аналізу не тільки від зміни абсорбційних властивостей досліджуваного об'єкта, але й від зміни геометричних умов вимірів та активності радіонукліда.

Потік характеристичного випромінювання, що виникає при опроміненні плоскопаралельної проби з насиченим шаром моноенергетичним паралельним пучком рентгенівського γ – випромінювання з енергією вище K – краю поглинання елемента, що аналізується, описується виразом:

$$N = \frac{N}{4\pi R} S \eta \frac{S-1}{S} \rho \tau \frac{C}{\frac{\mu}{\sin \phi} + \frac{\mu}{\sin \psi}}. \quad (1)$$

Знаменник у співвідношенні (1) в загальному випадку залежить від концентрації елемента, що аналізується, а отже залежність щільності потоку N_i від концентрації елемента, що аналізується, нелінійна. Значення масових коефіцієнтів поглинання μ_i і μ_o також залежить від речовинного складу наповнювача. В зв'язку з цим, методика рентгенорадіометричного аналізу (РРА) в насичених шарах за вимірами тільки інтенсивності аналітичної лінії елемента, що визначається, забезпечує досить високу точність аналізу елементів лише в тому випадку, коли речовинний склад наповнювача змінюється незначно. На багатоконпонентних родовищах кольорових металів така умова дотримується, в кращому випадку, тільки в межах окремого рудного тіла, а не родовища в цілому, а тому вимагаються додаткові заходи щодо усунення впливу на результати аналізу ефекту матриці [2]. Окрім того, було показано, що спосіб спектральних відношень при РРА елементів середньої групи періодичної таблиці усуває вплив речовинного складу наповнювача тільки в області малих (при визначенні граничної концентрації C_1 значення масового коефіцієнта поглинання повинне відповідати найбільш легкій в даній задачі матриці: $\mu_{0M} = \mu_{0M(мин)}$) та досить великих концентрацій (гранична концентрація C_2 – найбільш важкій матриці: $\mu_{0M} = \mu_{0M(макс)}$). В проміжку $\Delta C = C_2 - C_1$ залежність результатів РРА від зміни речовинного складу наповнювача зберігається.

В проміжку $\Delta C = C_2 - C_1$ непогано зарекомендував себе метод РРА з врахуванням ефекту матриці при вимірах N_i / N_s^n . В роботі [3] показано, що коли в якості аналітичного параметра вибирати функцію виду N_i / N_s^n , де $n > 1$, то при деякому $n = n_{opt}$ $(N_i / N_s^{n_{opt}}) / \Delta \mu_{0M} \neq 0 = const$, отже відсутня залежність результатів РРА від зміни речовинного складу наповнювача в деякому діапазоні $\Delta \mu_{0M}$. Практична реалізація методу N_i / N_s^n була пов'язана з певними труднощами у випадках, коли n – дробове число. В зв'язку з цим був розроблений спосіб, який дозволяє

за допомогою номограм просто і достатньо оперативно реалізувати метод N_i / N_s^n при будь-якому значенні n (цілому чи дробовому).

Метод двох джерел заснований на вимірах потоків вторинного випромінювання проби, отриманих за допомогою моноенергетичних джерел, одне із яких (енергія E_0) збуджує характеристичне випромінювання визначуваного елемента, а друге (енергія E_1) – не збуджує. Причому енергія E_1 повинна бути якомога більш близькою до енергії характеристичного випромінювання досліджуваного елемента. Цей метод можна віднести до певної міри екзотичних. В масовому порядку його застосування неможливе.

Метод РРА за вимірами потоку вторинного випромінювання трьох енергій базується на наступному твердженні. Якщо вміст шуканого елемента визначається за сумою відношень потоку характеристичного випромінювання до потоку некогерентної складової розсіяного випромінювання з енергією вище K – краю поглинання N_i / N_{s1} і потоку характеристичного випромінювання до потоку некогерентної складової розсіяного випромінювання з енергією нижче K – краю поглинання N_i / N_{s2} , то ця сума практично не залежить від зміни речовинного складу наповнювача в широкому діапазоні концентрацій елемента, що аналізується. Цей метод працює краще методу спектральних відношень, однак труднощі, пов'язані з виділенням некогерентної складової розсіяного випромінювання енергії нижче K – краю поглинання, серйозно обмежують область практичного застосування методу, особливо при аналізі елементів середньої групи.

Метод РРА в умовно тонких шарах [4] дозволяє добитися серйозних успіхів в боротьбі з матричним ефектом. Однак трудомісткість підготовки проб позбавила цей метод практичної перспективи.

Багатообіцяючі результати були досягнуті за допомогою методу спектральних різниць. Ідеологія методу використовується в деяких сучасних EDXRF спектрометрах.

В переважній більшості сучасних EDXRF спектрометрів отримав широке розповсюдження спосіб фундаментальних параметрів [5]. Він добре зарекомендував

себе також і на рудах поліметалічних родовищ. Однак цей метод вимагає введення поправок на всі елементи-завади, а визначити вміст всіх елементів-завад в досліджуваному об'єкті практично неможливо. В зв'язку з цим найбільш близькі до істини, з нашої точки зору, автори високоефективного варіанту методу фундаментальних коефіцієнтів (назва умовна), при якому поправки вводяться тільки на прямо чи опосередковано (по кореляції, наприклад сірка по залізу) визначувані в процесі РРА елементи [6].

За останнє десятиріччя рентгенівська техніка інтенсивно розвивалася. Появилися і стали легкодоступними детектори рентгенівського випромінювання на основі кремнію: спочатку охолоджувані рідким азотом (ПГД), потім електроохолоджувані (PIN – детектори), і нарешті CDD – детектори [7,8]. Розроблені і випускаються серійно мініатюрні випромінювачі з малопотужними рентгенівськими трубками, що мають високий ККД. Швидкими темпами вдосконалюється електроніка: звичайними стали цифрові спектрометричні пристрої, потужні мікропроцесори. Не дивлячись на це, проблема матричного ефекту як існувала, так і продовжує існувати.

Теоретичні основи одного із підходів до вирішення проблеми матричного ефекту обговорюються в даній роботі. Спираючись на приведені нижче теоретичні викладки, приходимо до висновків, на основі яких можна будувати методичну оболонку сучасного EDXRF спектрометра.

Отже, використовуючи властивість адитивності масових коефіцієнтів поглинання, маємо:

$$\mu_i = \mu_{ia} C + \mu_{im} (1 - C); \quad (2)$$

$$\mu_o = \mu_{oa} C + \mu_{om} (1 - C), \quad (3)$$

де μ_{ia} і μ_{oa} – відносяться до елемента, що аналізується; μ_{im} і μ_{om} – до наповнювача об'єкта, що досліджується. Вираз (1), з урахуванням (2) і (3), набуває вигляду:

$$N_i = \frac{N_o}{4\pi R^2} S \eta \frac{S_k - 1}{S_k} p_k \tau_m \left(\frac{|\mu_{ia} C + \mu_{im} (1 - C)|}{\sin \varphi} + \frac{|\mu_{oa} C + \mu_{om} (1 - C)|}{\sin \psi} \right). \quad (4)$$

Масовий коефіцієнт поглинання для енергій до 100 – 120 кеВ пропорційний E^{-3} , тому

$$\frac{\mu_{oa}}{\mu_{ia}} \approx S_k \cdot \left(\frac{E_i}{E_o} \right)^3, \quad (5)$$

$$\frac{\mu_{om}}{\mu_{im}} \approx S_k \cdot \left(\frac{E_i}{E_o} \right)^3. \quad (6)$$

Підставивши (5) і (6) в (4), отримаємо:

$$N_i = \frac{N_o}{4\pi R^2} S \eta \frac{S_k - 1}{S_k} p_k \tau_m \cdot \frac{C}{\mu_{ia} C \left[\frac{E_o^3}{S_k E_i^3 \sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right] + \mu_{om} (1 - C) \left[\frac{E_o^3}{E_i^3 \sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right]}. \quad (7)$$

Вираз для щільності потоку розсіяного випромінювання можна записати у вигляді:

$$N_{S\Sigma} = \frac{N_o}{4\pi R^2} S \cdot \left[\frac{\sigma_H a}{\frac{\mu_s}{\sin \psi_1} + \frac{\mu_o}{\sin \psi}} + \frac{\sigma_K a_1}{\frac{\mu_s}{\sin \psi_2} + \frac{\mu_o}{\sin \psi}} \right], \quad (8)$$

де σ_H і σ_K – масові перерізи некогерентного і когерентного розсіяння відповідно; ψ_1 і ψ_2 – кути ковзання до поверхні аналізованого об'єкта некогерентного і когерентного розсіяного випромінювання відповідно; a і a_1 – коефіцієнти, що враховують анізотропію кутового розподілу некогерентного і когерентного розсіяння відповідно; μ_s – масовий коефіцієнт поглинання об'єктом, що досліджується, некогерентного розсіяного випромінювання.

В подальших міркуваннях будемо оперувати некогерентно розсіяним випромінюванням, масовий коефі-

цієнт розсіяння σ якого слабо залежить від ефективного атомного номера наповнювача. Це пояснюється тим, що при некогерентному розсіюванні фотон взаємодіє з окремими електронами, число яких в одиниці маси дорівнює $N_A \cdot Z / A$ (N_A число Авогадро; Z – порядковий

номер елемента; A – атомна маса) і практично є однаковим для різних елементів. З врахуванням (2) і (3) отримуємо наступне співвідношення для щільності потоку некогерентно розсіяного випромінювання N_s :

$$N_s = \frac{N_o}{4\pi R^2} S \sigma_n a \frac{1}{\frac{[\mu_{sa} C + \mu_{sm}(1-C)]}{\sin \psi_1} + \frac{[\mu_{oa} C + \mu_{om}(1-C)]}{\sin \psi}} \quad (9)$$

Для подальших розрахунків доречно зробити наступні припущення: $\varphi \approx \psi \approx \psi_1$ і $\mu_s \approx \mu_o$. Тоді вирази (7) і (9) набудуть вигляду:

$$N_i = A_i \frac{C}{\mu_{oa} \left[\frac{1}{S_k} \left(\frac{E_o}{E_i} \right)^3 + 1 \right] \cdot C + \mu_{om} \left[\left(\frac{E_o}{E_i} \right)^3 + 1 \right] \cdot (1-C)}; \quad (10)$$

$$N_s = A_s \frac{1}{\mu_{oa} C + \mu_{om}(1-C)}, \quad (11)$$

$$A_s = \frac{N_o}{8\pi R^2} S \sigma_n a \sin \varphi. \quad (13)$$

Скориставшись виразами (10) і (11), знайдемо відношення N_i/N_o :

де $A_i = \frac{N_o}{4\pi R^2} S \eta \frac{S_k - 1}{S_k} p_k \tau_m \sin \varphi; \quad (12)$

$$\frac{N_i}{N_o} = M \cdot \frac{\mu_{oa} C + \mu_{om}(1-C)}{\mu_{oa} \left[\frac{1}{S_k} \left(\frac{E_o}{E_i} \right)^3 + 1 \right] \cdot C + \mu_{om} \left[\left(\frac{E_o}{E_i} \right)^3 + 1 \right] \cdot (1-C)}, \quad (14)$$

де $M = 2\eta \frac{S_k - 1}{S_k} p_k \tau_m / \sigma_n a.$

Співвідношення (14) визначає залежність величини спектрального відношення від масового коефіцієнта поглинання μ_{om} проби при вибраній енергії випромінювання. Із цього виразу випливає важливий висновок: метод спектральних відношень при аналізі елементів середньої групи періодичної системи досить ефективно усуває вплив речовинного складу наповнювача (ефект матриці) тільки в області малих і великих концентрацій, коли можна знехтувати, відповідно, першим або другим доданком чисельника і знаменника.

Припустивши, що доданок, котрим знехтували, повинен бути на порядок меншим за інший, отримаємо, що область малих концентрацій ($\Delta C = 0 + C_1$) обмежена зверху значенням

$$C_1 \approx \frac{\mu_{om}}{\mu_{om} + 10\mu_{oa}}, \quad (15)$$

а область великих концентрацій ($\Delta C = 1 - C_2$) обмежена знизу значенням

$$C_2 = \frac{10\mu_{om} \left[\left(\frac{E_o}{E_i} \right)^3 + 1 \right]}{\mu_{oa} \left[\frac{1}{S_k} \left(\frac{E_o}{E_i} \right)^3 + 1 \right] + 10\mu_{om} \left[\left(\frac{E_o}{E_i} \right)^3 + 1 \right]}. \quad (16)$$

При визначенні граничної концентрації C_1 значення масового коефіцієнта поглинання повинне відповідати найбільш легкій матриці [$\mu_{om} = \mu_{om}(min)$], а при визначенні граничної концентрації C_2 – найбільш важкій матриці [$\mu_{om} = \mu_{om}(max)$]. Із виразу (14) виходить, що в області концентрацій $\Delta C = C_2 - C_1$ залежність РРА від

зміни речовинного складу наповнювача зберігається. В ряді випадків усунути повністю чи в значній мірі компенсувати цю залежність можна, застосувавши, наприклад, наступний прийом.

В припущенні однократної взаємодії γ -випромінювання із зразком, що досліджується, розміри якого необмежені, справедливе наступне співвідношення:

$$N_i = \frac{K_i C_a \tau_a}{\mu}, \quad (17)$$

де N_i – щільність потоку флуоресцентного випромінювання елемента в суміші, що складається із елемента A , що аналізується, основного елемента-завади M та наповнювача H ; K_i – коефіцієнт перетворення первинного випромінювання в рентгенівську флуоресценцію; C_a – масова доля визначуваного елемента; τ_a – масовий коефіцієнт фотоелектричного поглинання K -рівнем збуджуваного атома елемента; μ – масовий коефіцієнт послаблення γ -квантів у зразку.

У випадку реалізації рентгенорадіометричного методу без використання диференціальних фільтрів Росса реальний апаратний спектр формується таким чином, що реєстрований потік випромінювань можна представити у вигляді наступної суми:

$$N = N_i + BN_s + CN_m + DN_m + N_f + \frac{K'' \tau_s N_s C_a}{\bar{\mu}_i \bar{\mu}'_i}, \quad (18)$$

де N_f – постійна складова фону, значенням якої при певних величинах активності радіонукліда можна знехтувати; B і C – коефіцієнти, що зв'язані з роздільною здатністю R спектрометра та зі ступенем накладання фотопіків рентгенівських флуоресценцій атомів визначуваного елемента і елемента-завади, а також піка однократно розсіяного випромінювання радіонукліда; N_m і DN_m розраховуються, згідно виразів

$$N_m = \frac{K_i C_m \tau_m}{\bar{\mu}_i}; \quad (19)$$

$$DN_m = \frac{KK' C_m C_a \tau_m \tau_a}{\bar{\mu}_i \bar{\mu}_i'}, \quad (20)$$

де K і K' – коефіцієнти, що залежать від геометрії досліджуваного атомного констант; τ_a і τ_m – коефіцієнти істинного фотопоглинання первинних γ -квантів елементів M і A ; $\bar{\mu}_i$ і $\bar{\mu}_i'$ – приведені масові коефіцієнти послаблення потоків первинного і вторинного випромінювань.

Якщо для спрощення викладок знехтувати ефектом додаткового підбудження атомів елемента, що визначається, однократно розсіяними γ -квантами радіонукліда (останній доданок у виразі (18)), то отримаємо співвідношення у вигляді

$$N = N_i + (C + D) \cdot N_m + BN_s. \quad (21)$$

Аналізуючи співвідношення (21), необхідно пам'ятати про те, що N_i та N_s зменшуються, а N_m – збільшується при зростанні масової долі елемента-завади C_m .

Якщо використовувати для аналізу диференціальний фільтри Росса, то при накладанні ліній елемента, що визначається, домішками і розсіяним випромінюванням

$$\frac{dN}{dC_m} = \frac{K_2 (\mu_1^a)^2 (\mu_i^a)^2 C_a - 2 \bar{\mu}_i K_2 C_a C_m (\mu^m - \mu^h)}{(\bar{\mu}_i)^4} - \frac{K \mu_i^a C_a (\mu^i - \mu^h)}{(\bar{\mu}_i)^2}. \quad (27)$$

Це змінювання визначає, в основному, другий дріб отриманого співвідношення.

Із (27) виходить, що вплив домішок на результати рентгенорадіометричного аналізу може бути досить значним. Для з'ясування можливості усунення цього

$$\text{де } \mu_s = (\mu_1^a - \mu_1^h) \cdot C_a + (\mu_1^a - \mu_s^h) \cdot C_a + (\mu_1^m - \mu_s^h) \cdot C_m + \mu_1^h + \mu_s^h. \quad (29)$$

При малих $h\nu$ можна припустити, що $\mu_s^h \cong \mu_1^h$, тоді (29) набуде вигляду:

$$\mu_s = 2(\mu_1^a - \mu_1^h) \cdot C_a + (\mu_1^m - \mu_1^h) \cdot C_m + 2\mu_1^h \quad (30)$$

і dN/dC_m визначиться:

$$\frac{dN}{dC_m} = \frac{2(\mu_1^m - \mu_1^h) \cdot K_s \cdot a \cdot \sigma}{(\bar{\mu}_s)^2} \neq \frac{dN}{dN_m}. \quad (31)$$

Тільки при умові, що підбудження немає, тобто, коли виконуються умови

$$(h\nu_i)_m < E_k^a \text{ і } (p\nu_i)_m \gg E_k^a \quad (32)$$

та додаткова умова $\bar{\mu}_1 \cong \bar{\mu}_s$, для спектрального відношення η отримаємо остаточний вираз:

$$\text{Тоді } \frac{dN'_s}{dC_m} = -\frac{2(\mu_1^m - \mu_1^h) K_s a \sigma}{(\bar{\mu}_s)^2} + q \frac{K \mu_i - K C_m (\mu^m - \mu^h)}{(\bar{\mu}_m)^2} + q' \frac{K C_m}{\bar{\mu}_i}, \quad (35)$$

де q і q' – коефіцієнти компенсації, які визначаються в процесі РРА наборів еталонних проб, що охоплюють весь діапазон варіацій вмісту елементів, що визначаються, в рудах родовища, чи на державних стандартних зразках (ДСЗ) руд. Порівнюючи (35) і (31), впевнюємося в тому, що останні два доданки в (35) в змозі дещо виправити картину при правильному знаходженні коефіцієнтів q і q' .

Запропонований спосіб обліку впливу домішок-завад і ефекту матриці був перевірений експериментально на пробах руд Джезказганського родовища мідистих піщаників (основний елемент – мідь, елемент, що заважає –

можна знехтувати. Тоді вираз (18), з врахуванням (17) і (19), набуде вигляду:

$$N \cong N_i + DN_m = \frac{K C_a \tau_a}{\bar{\mu}_i} + \frac{K_2 C_a C_m \tau_a \tau_m}{\bar{\mu}_i \bar{\mu}_i'}, \quad (22)$$

де $K_2 = K \cdot K'$.

Припускаючи (зовсім грубо), що $\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i'$ і

$\tau_m = \tau_a = \mu_i^h = \mu_i^a$ (тобто ефект фотопоглинання переважає в області малих енергій, а E_a і E_m близькі один до одного), можемо привести вираз (22) до вигляду:

$$N = \frac{K \mu_i^a C_a}{\bar{\mu}_i} + \frac{K_2 C_a C_m (\mu_i^a)^2}{(\bar{\mu}_i)^2}, \quad (23)$$

$$\text{де } \mu_i = (\mu^a - \mu^h) \cdot C_a + (\mu^m - \mu^h) \cdot C_m + \mu^h; \quad (24)$$

$$\mu^a = \mu_i^a + \mu_1^a; \quad (25)$$

$$\mu^h = \mu_i^h + \mu_1^h. \quad (26)$$

Із виразу (23) можна оцінити змінювання N при різних варіаціях C_m :

впливу в способі спектральних відношень оцінимо зміну N_s при варіаціях C_m . Для цього N_s запишемо у вигляді

$$N_s = \frac{K_s a \sigma}{\bar{\mu}_s}, \quad (28)$$

$$\eta = \frac{dN'}{dC_m} \bigg/ \frac{dN_s}{dC_m} = \frac{\mu_a C_a}{2}. \quad (33)$$

Із цього виразу однозначно випливає, що величина спектрального відношення не залежить від масової долі елемента-домішка в пробі, а отже ефект матриці відсутній.

При РРА поліметалічних руд складного речовинного складу (мідь і цинк, наприклад, в присутності свинцю, що має місце в Джезказгані, Казахстан) умова (22) не виконується, тому ефектом підбудження нехтувати неможна. В цьому випадку досягти усунення ефекту матриці можна шляхом вимірювання відношень dN_s / dC_m і dN' / dC_m , реєструючи деяку суму:

$$N'_s = N_s + q N_m = N_s + q \frac{K C_m}{\bar{\mu}_i} = \frac{K_s a \sigma}{\bar{\mu}_s} + q \frac{K C_m}{\bar{\mu}_i}. \quad (34)$$

$$\text{де } q = \frac{K \mu_i - K C_m (\mu^m - \mu^h)}{(\bar{\mu}_m)^2} + q' \frac{K C_m}{\bar{\mu}_i}, \quad (35)$$

цинк, матриця – свинець) і Майкаїн-В (основний елемент – мідь, елементи, що заважають – цинк і свинець, матриця – залізо і барій) з використанням диференціальних фільтрів Росса. Апробація дала виключно високі результати. В якості аналітичних параметрів фігурували "ускладнені" величини спектральних відношень:

$$\eta_{Cu} = \frac{\Delta N_{Cu}}{N_s + q_1 \Delta N_{Pb} + q_2 \Delta N_{Zn}}; \quad (36)$$

$$\eta_{Zn} = \frac{\Delta N_{Zn}}{N_s + q_3 \Delta N_{Pb} + q_4 \Delta N_{Cu}}; \quad (37)$$

$$\eta_{Pb} = \frac{\Delta N_{Pb}}{N_s + q_5 \Delta N_{Zn} + q_6 \Delta N_{Cu}}, \quad (38)$$

де ΔN_{Cu} , ΔN_{Zn} , ΔN_{Pb} – потоки рентгенівських флуоресценцій атомів міді, цинку і свинцю, виділені за допомогою диференціальних фільтрів Росса; N_s – потік однократно розсіяного випромінювання радіонукліда; $q_1 \div$

q_6 – коефіцієнти, що компенсують поглинання розсіяного випромінювання визначуваними елементами.

Значення спектральних відношень η_i виявилися досить стійкими до варіацій (у вельми широкому діапазоні) масових долей елементів-завад. Ефективність запропонованого способу обліку ефекту матриці можна оцінити за даними РРА державних стандартних зразків (ДСЗ) руд з різних поліметалічних родовищ Казахстану, що приведені в табл. 1.

Таблиця 1. Результати РРА ДСЗ руд поліметалічних родовищ Казахстану

ДСЗ	Тип руди (родовище)	Вміст (%)		
		Cu	Pb	Zn
2887	Мідистий пісковик (Джезказган)	0,56		
		0,55		
2888	Мідистий пісковик (Джезказган)	1,55	0,11	
		1,55	0,10	
2889	Поліметалічна (Джезказган)	3,16	1,90	0,80
		3,15	1,89	0,81
2891	Концентрат мідний (Джезказган)	40,45	2,27	2,86
		40,40	2,25	2,89
1433	Барит-поліметалічна (Ачісай)	0,29	0,71	0,51
		0,29	0,70	0,52
1434	Барит-поліметалічна (Міргалімсай)	0,35	3,49	
		0,35	3,44	
1435	Барит-поліметалічна (Байжансай)	0,13	2,63	3,30
		0,13	2,66	3,32
3593	Поліметалічна (Майкаїн)	1,01	0,26	4,69
		0,99	0,27	4,63
3596	Колчед.-барит.-полімет. (Майкаїн)	12,99	0,57	1,18
		13,10	0,56	1,22
6588	Барит-поліметалічна (Жайрем)		1,60	4,62
			1,57	4,68
6587	Барит-поліметалічна (Жайрем)		2,85	2,73
			2,86	2,72

Таким чином, результати теоретичних і експериментальних досліджень втілилися в конкретну методику рентгенорадіометричного аналізу проб руд поліметалічних родовищ Казахстану досить складного речовинного складу, яка ефективно враховує "матричний ефект". Методика успішно застосовувалася на Джезказганському гірничо-металургійному комбінаті, Текелійському свинцево-цинковому комбінаті і рудоуправлінні "Майкаїнзолото". Досвід її застосування свідчить, що вона забезпечувала точність РРА за третьою категорією по ОСТ-41-08-205-81 (точність рядового хімічного аналізу).

1. Мейер В.А., Нахабцев В.С. Авт. Свид. № 171482 от 16.02.1963. – Бюллетень изобретений, 1965, № 11. 2. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., – 1969. 3. Мамиконян С.В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. М., – 1976. 4. Бахтияров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. – Л., – 1985. 5. Борходоев В.Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. – Магадан, – 1999. 6. Сфименко С.А. Алгоритмы расчета концентраций элементов при рентгенорадиометрическом анализе руд на спектрометре РПП-12 // Тр. мол. уч. (техн. науки): Владикавказ. – 2009. – №3. 7. X-ray detector <http://www.amptek.com/xr100cr.html>. 8. Silicon Drift Detector (SDD) <http://www.amptek.com/drift.html>

Надійшла до редколегії 22.11.09

УДК 550.834

І. Безродна, канд. геол. наук, Д. Безродний, канд. геол. наук, Т. Кузьменко, студ.

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ГЛИНИСТОСТІ НА ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНОПОБУДОВАНИХ ВАПНЯКІВ ВОЛИНО-ПОДІЛЛЯ

(Рекомендовано членом редакційної колегії д-ром фіз.-мат. наук, проф. Г.Т. Продайводою)

Досліджено вплив різного типу та концентрації глин, структури пустотного простору, флюїдонасичення, орієнтації пустот та включень на ефективні акустичні та пружні властивості карбонатних порід-колекторів Волино-Поділля.

The type and clay concentration, structure of pore space, fluid saturation, orientation of cavities and inclusions influences on the effective acoustic and elastic properties of carbonate reservoir-rocks of the Volyno-Podillia is investigated.

Вступ. В геології та геофізиці досить успішно використовуються наближення суцільного середовища, що відіграє важливу роль у дослідженні широкого кола геолого-геофізичних проблем, оскільки дозволяє засто-

совувати фізико-математичні методи теорії пружних деформацій, текучості ідеальної та в'язкої рідини, тепло- і масопереносу і т. ін. Важливим є дослідження впливу математичних параметрів на геологічні характе-