

Рис. 2. График зависимости D_0 от Q для сплавов системы уран — цирконий — ниобий.

зационных температур оксалат превращался в окись из которой изотоп дифундировал в металл. При этом, по-видимому, диффузия кислорода не оказывала существенного влияния, так как максимум содержания кислорода, попадающего в металл из окиси, не превышает $10^{-4}\%$ [5].

Измерение α -радиоактивности U^{235} в оставшейся части образца производилось на спиритуляционном счетчике с кристаллами сернистого цинка. Для регистрации числа импульсов использовались пересчетные устройства типа ВСП.

При изучении диффузии Zr^{95} и Nb^{95} в урановые сплавы прямое измерение γ -радиоактивности исследуемого изотопа затрудняется наличием γ -излучения природного урана. Поэтому при измерении радиоактивности образцов производилось разделение излучений с помощью интегрального дискриминатора по методике, описанной нами ранее [2]. Регистрация γ -излучения производилась с помощью кристаллов иодистого натрия, активированных галлием, на пересчетных устройствах ПП-12.

Полученные в работе параметры диффузии приведены в таблице. Концентрационная зависимость энергии активации представлена на рис. 1.

Из полученных результатов видно, что при совместном легировании урана равными количествами (в ат.%) циркония и ниобия снижается уровень диффузионной подвижности и увеличивается энергия активации диффузии U^{235} , Zr^{95} и Nb^{95} , причем экстремальные значения (максимальные энергии активации и минимальные коэффициенты диффузии) соответствуют области составов с содержанием 60—70 ат.% легирующих добавок. Наличие экстремальных значений энергий активации и коэффициентов диффузии в сплавах урана с 60—70 ат.% легирующих добавок указывает на максимальное увеличение силы межатомной связи в этих сплавах. Следует отметить, что совместное легирование урана цирконием и ниобием оказывает более эффективное влияние на увеличение силы межатомной связи по сравнению с бинарными сплавами [2].

Величины предэкспоненциального множителя D_0 и энергии активации Q подчиняются зависимости $D_0 = A \exp(Q/B)$, полученной в работе [7], где A и B — константы. Эта зависимость приведена на рис. 2. Найденные значения коэффициентов $B = 3500 \text{ кал/г-атом}$ и $A = 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ позволяют предположить, что диффузия урана, циркония и ниobia осуществляется по механизму, характерному для твердых растворов типа замещения.

Поступило в Редакцию 8/VII 1968 г.
В окончательной редакции 9/XII 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов. «Атомная энергия», 21, 189 (1966).
- Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов, Ф. И. Жомов. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Вып. VII, 116 (1968).
- Г. Б. Федоров, Ф. И. Жомов. Там же, вып. IV, 64 (1963).
- П. Л. Грузин. «Проблемы металловедения и физика металлов», 3, 201 (1952).
- Г. Г. Федегег, Т. Lundy. Trans. AIME, 227, 592 (1963).
- Г. Г. Рябова, П. Л. Грузин. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Вып. III, 120 (1961).
- Г. Б. Федоров. Там же. Вып. V, 83 (1966).

Радиолиз водных растворов смесей фенилаланина и тирозина с различными добавками

Г. А. БРОДСКАЯ

Были поставлены опыты с целью изучить, во-первых, влияние различных добавок на радиолитическое превращение ароматических аминокислот и, во-вторых, насколько эффективно ароматические аминокислоты могут выступать в качестве защитных агентов при радиолизе различных веществ в водных растворах.

Облучение растворов проводилось γ -квантами Co^{60} дозами 0,5—50 Мрад. Мощность дозы составляла 450—600 рад/сек, температура 35—37°С. Растворы вакуумировались и насыщались азотом или кислородом. Роль растворенного кислорода, увеличивающего выходы превращения ароматических аминокислот в облученных растворах фенилаланина и тирозина,

разной концентрации и рН, была рассмотрена ранее [1, 2]. С другой стороны, такое вещество, как глицерин в значительных концентрациях, заметно снижает степень радиолиза аминокислот. Так, распад тирозина в вакуумированных $0,01\text{ M}$ растворах ($\text{pH} = 0,7$) при дозах $1-5\text{ Mrad}$ в присутствии $1,1\text{ M}$ глицерина снижается в три раза. Уменьшается выход образования аммиака, одновременно увеличивается выход образования молекулярного водорода.

Для исследования защитных свойств фенилаланина и тирозина облучали водные растворы смесей этих аминокислот с биологически важными веществами — нуклеиновыми кислотами, белками и их фрагментами. Установлено, что присутствие фенилаланина (10^{-2} , 10^{-3} , $2 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) в растворах ДНК, РНК, гуанозина ($0,3\%$) и водорастворимого белка семян хлопчатника — альбумина (1%) — значительно снижает общее дезаминирование системы (до 50%) [3].

Изучались поведение фенилаланина и тирозина в растворах их смесей с глицином различной концентрации, соотношения компонентов и насыщающих раствор газов (O_2 , N_2). Результаты приведены на рис. 1—3 и в таблице.

Из рис. 1 видно, что добавление ароматических аминокислот к растворам глицина значительно снижает радиолитический распад последнего. Уменьшается общее дезаминирование системы (см. рис. 2 и таблицу). Влияние добавки ароматических аминокислот увеличивается с ростом концентрации добавки и дозы облучения. Присутствие кислорода в растворе несколько снижает эффект добавки.

Как видно из рис. 3, ароматическая аминокислота в растворе смеси разлагается больше, чем в индивидуальном растворе. На это указывают также ультрафиолетовые спектры поглощения аминокислот и их смесей. Спектры поглощения смесей имеют вид, характерный для тирозина или фенилаланина (спектры поглощения глицина не имеют особых точек, и в точках максимума в спектрах тирозина и фенилаланина вклад за счет поглощения глицина незначителен).

При облучении смесей спектры изменяются больше, чем при облучении растворов индивидуальных ароматических аминокислот.

Для исследования механизма защитного действия ароматических аминокислот были поставлены опыты по изучению процесса дезаминирования дипептида, включающего остатки алифатической и ароматической

Рис. 1. Разложение глицина в растворах, облученных различными дозами:

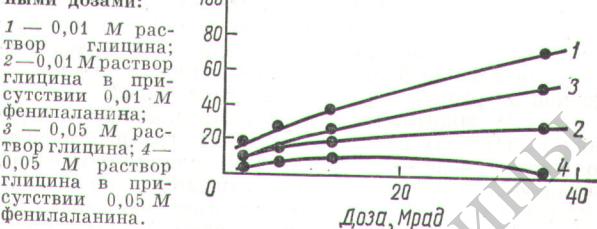


Рис. 2. Дезаминирование аминокислот и их смесей в $0,01\text{ M}$ растворах (убыль общего азота системы) в зависимости от дозы облучения:

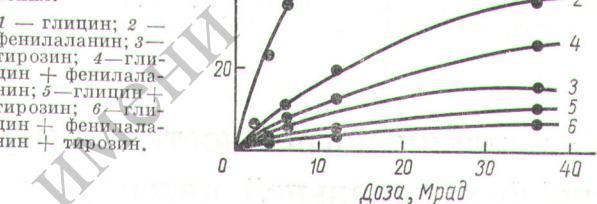
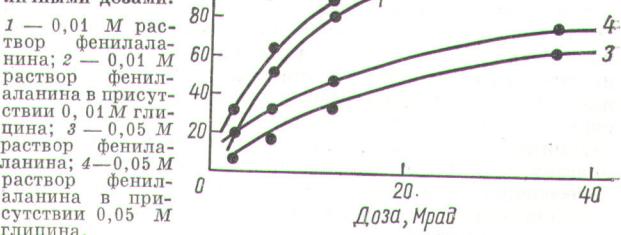


Рис. 3. Разложение фенилаланина в растворах, облученных различными дозами:



Концентрация NH_3 в $0,5\text{ M}$ растворах глицина (Γ) и его смесей с фенилаланином (Φ) и тирозином (T), $\times 10^{-7}\text{ г.моль/мл}$

Доза в составе смеси, Mrad	Насыщение N_2					Насыщение O_2		
	0,5	1	5	9	27	5	9	27
$\Gamma 0,5\text{ M}$	15,01	26,0	123,0	220	623,7	133,57	232,2	680
$\Gamma 0,5\text{ M} + \Phi 0,001\text{ M}$	11,4	29,5	100	172	—	—	—	—
$\Gamma 0,5\text{ M} + \Phi 0,0025\text{ M}$	10,4	18,0	80	135	—	85	144	400
$\Gamma 0,5\text{ M} + \Phi 0,005\text{ M}$	7,50	14,0	65	100	—	—	—	—
$\Gamma 0,5\text{ M} + \Phi 0,01\text{ M}$	6,5	12,1	48	72	—	60	90	350
$\Gamma 0,5\text{ M} + \Phi 0,05\text{ M}$	6,02	10,0	40	65	—	50	72	210
$\Gamma 0,5\text{ M} + \text{T} 0,004\text{ M}$	—	16,5	60	90	240	—	—	—
$\Gamma 0,5\text{ M} + \text{T} 0,01\text{ M}$	—	11,0	45	65	225	—	—	—
в 1% НС	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Мощность дозы 450 рад/сек.

аминокислот — глицилфенилаланина. Оказалось, что выход NH_3 из раствора дипептида меньше, чем из отдельных растворов фенилаланина и глицина, и больше, чем из растворов их $0,01 \text{ M}$ смеси. Известно, что в системах, содержащих ароматическую и неароматическую компоненты, возможно защитное действие ароматического соединения благодаря перераспределению поглощенной энергии в компонентах смеси [4, 5].

Однако защитные свойства фенилаланина и тирозина в растворах нельзя объяснить миграцией энергии по системе вода — глицин — фенилаланин (тироzin). Вклад эффекта защиты по механизму миграции энергии в $0,01 \text{ M}$ растворах ароматических аминокислот не превышает 1% от общего эффекта защиты. Защитное действие ароматических аминокислот проявляется в основном благодаря лучшим акцепторным свойствам фенилаланина и тирозина при конкуренции компонент смеси за реакционноспособные продукты радиолиза воды.

Снижение радиационной стойкости ароматических аминокислот при их радиолизе в присутствии защищаемых объектов в растворе можно объяснить реализацией механизма сопряженного действия акцепторов радикалов, предложенного М. А. Проскуринским [6] (уводом рекомбинирующих радикалов H , OH , e^- в реакции сопряженными акцепторами), или дополнитель-

ным разложением молекул фенилаланина и тирозина на реакционноспособными радикалами, образующимися из глицина.

Поступило в Редакцию 13/VI 1968 г.
В окончательной редакции 16/XII 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Бродская, В. А. Шарпатьй. «Химия высоких энергий», 2, № 3, 254 (1968).
- Г. А. Бродская, В. А. Шарпатьй. «Ж. физ. хим.», 41, 541 (1967).
- Г. А. Бродская, В. А. Шарпатьй. «Химия высоких энергий», 2, 184 (1968).
- Ю. Н. Молин и др. Тр. Ташкентской конференции по мирному использованию атомной энергии. Т. 1. Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1961, стр. 178.
- Г. М. Баренбойм, А. Н. Доманский, К. К. Туроревор. Люминесценция биополимеров и клеток. М.—Л., «Наука», 1966, стр. 47.
- М. А. Проскурин. В сб. «Проблемы физической химии». Вып. 1. М., Госхимиздат, 1958, стр. 48.

О влиянии погрешностей измерения на результаты дифференциальной интерпретации γ -каротажа

К. И. ВОЛОДИН, Ю. В. РОЦИН*

УДК 550.83

В реальных условиях кривые γ -каротажа всегда осложнены погрешностями измерения, а кроме того, фактические условия измерений (диаметр скважины, плотность пород и руд) в различных точках рудного интервала отклоняются от средних по интервалу, принимаемых при интерпретации. В результате фактическая кривая γ -каротажа не является в точности суммой элементарных кривых, т. е. кривых от элементарных пластов, на которые условно расчленяется рудное пересечение при дифференциальной интерпретации, и содержания в этих пластах определяются с неизбежной погрешностью.

Нами исследовалось влияние случайных погрешностей в исходной кривой γ -каротажа на результаты дифференциальной интерпретации по программе, составленной на основе алгоритма, близкого к описанному Скоттом [1]. Отличие использованного нами алгоритма заключается в том, что после каждой итерации отрицательные значения содержаний (обусловленные влиянием погрешностей в исходных данных) заменяются нулями, а остальные результаты нормируются относительно исходного значения суммарного линейного запаса, т. е. ненулевые значения содержаний в k -м итерационном цикле определяются по формуле

$$C_i^{(k)} = \frac{1}{p} [C_i^{(k-1)} + (J_i^{(k-1)} - J_i^{(0)})],$$

где p — нормирующий множитель, равный $p = \frac{\sum_{i=1}^n C_i^{(k)}}{\sum_{i=1}^n C_i^{(1)}}$;

$J^{(0)}$ и $J_i^{(k-1)}$ — измеренное и расчетное значение интенсивности γ -излучения в центре i -го пласта, выраженное в единицах содержания; $C_i^{(1)}$ — первое приближение содержания в i -м пласте; C_i^{k-1} и $C_i^{(k)}$ — содержания в этом же пласте, полученные после $k-1$ и k итераций соответственно; n — число элементарных пластов в интервале.

Исследование проводилось методом математического моделирования с помощью ЭВМ. Использовались модели рудных пересечений с различной степенью нерегулярности изменения содержания радиоактивных элементов. Кривая изменения содержаний по оси скважины представлялась в виде ступенчатой функции с шагом по оси глубин, равным мощности элементарного пласта. Затем для рудного пересечения решалась прямая задача: по кривой содержаний рассчитывалась кривая интенсивности γ -излучения, соответствующая фактически γ -каротажной кривой, не содержащей погрешностей (рис. 1). На основе этой кривой с помощью подпрограммы псевдослучайных чисел моделировались результаты измерений интенсивности γ -излучения при различном уровне случайных погрешностей.

Результаты интерпретации кривых интенсивности γ -излучения, полученных с заданными погрешностями, сопоставлялись с истинными содержаниями, по которым рассчитывалась неискаженная кривая интенсивности. При этом рассматривалось влияние погрешностей в исходной γ -каротажной кривой как на результаты оценки содержаний в отдельных элементарных пластах, так и на результаты оценки функции статистического