

УДК 546.719:553.493.58:553.495:539.125.5:621.039.555:543.522

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РЕНИЯ В РАДИОАКТИВНЫХ ПОРОДАХ

© 2021 г. А. А. Афонин<sup>1</sup>, \*, Ю. М. Бурмистров<sup>1</sup>, И. В. Викентьев<sup>2</sup>, С. В. Зуев<sup>1</sup>,  
П. Э. Кайлачаков<sup>2</sup>, Е. С. Конобеевский<sup>1</sup>, М. В. Мордовской<sup>1</sup>,  
В. Н. Пономарев<sup>1</sup>, Г. В. Солодухов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
“Институт ядерных исследований Российской академии наук”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
“Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук”,  
Москва, Россия

\*E-mail: afonin@inr.ru

Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 01.06.2021 г.

Принята к публикации 28.06.2021 г.

Существующие химические методики характеризуются неоднозначностью в определении содержания рения из-за конкурирующих с ним проявлений других элементов. Имеется необходимость в разработке независимых методов анализа ренийсодержащих пород. Отработана методика измерения содержания рения в радиоактивных рудных породах. Пробы ренийсодержащих пород облучались нейтронами фотонейтронного источника. Анализ активационных гамма-спектров указывает на возможность однозначного определения рения на фоне сопутствующих элементов, что делает нейтронноактивационный анализ конкурентноспособным для определения содержания рения.

DOI: 10.31857/S0367676521100045

### ВВЕДЕНИЕ

Рений – редкий рассеянный элемент (кларк  $Re = 1 \text{ мг} \cdot \text{т}^{-1}$ ). Важнейшим свойством рения является очень высокая температура плавления –  $3180^\circ\text{C}$ , что обуславливает его применение в высокотехнологических отраслях промышленности. Также рений обладает высокой коррозионной стойкостью и относительной химической инертностью: в обычных условиях он почти не растворим в соляной, серной и плавиковой кислотах [1].

Определение рения, в связи с его крайне низкими концентрациями в земном веществе и особенностями его геохимии [2] представляет нетривиальную аналитическую задачу. В настоящее время используются три методики анализа рения: рентгенофлуоресцентный анализ (XRF), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), кинетический анализ (Re). Каждая из них имеет свои ограничения (обсуждены в следующем разделе). В связи с этим, наряду с указанными авторами была опробована методика нейтронно-активационного анализа (НАА) [3], на чувствительность которого мало влияют поликомпонентность состава урановых руд гидрогенного типа, а также угленасыщенность проб.

### БРИКЕТНО-ЖЕЛТУХИНСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ

Основными мировыми продуцентами рения являются Чили (Чукикамата и др., более 50% от мирового производства) и США (Бингхем и др.), где рений добывается из медно-молибденовых руд медно-порфириновых месторождений [4]. Вторым промышленным источником Re являются месторождения медистых песчаников в Польше и некоторых других странах. Для Российской Федерации запасы аналогичных месторождений невелики (порфириновый тип) или не добываются (медистые песчаники Удокана), и получение рения из них маловероятно. В то же время, в связи с подъемом авиационной и космической промышленности спрос на рений значительно вырос и продолжает расти. В 1992 г. повышенные концентрации Re были установлены в газовых эманациях вулкана Кудрявый на о. Итуруп (Южно-Курильские острова), где рений приурочен к высокотемпературному фумарольному полю, а его источником являются глубинные флюиды [5].

Оценка минерально-сырьевой базы рения Российской Федерации показала, что наибольшим ре-

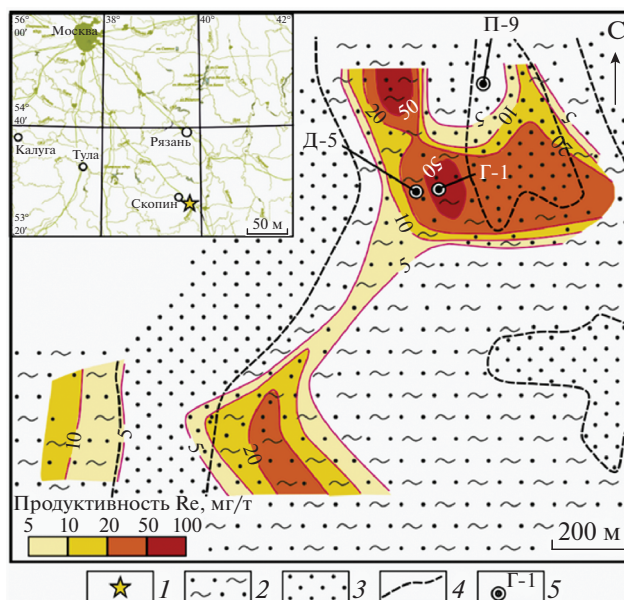
сурсным потенциалом из основных рудно-формационных типов месторождений обладает инфильтрационно-полиметалльный (водородный), где рений добывается попутно с ураном методом скважинного подземного выщелачивания [6]. Выделяются три Re-содержащие урановые провинции: Подмосковная, Зауральская и Забайкальская. Наиболее перспективной (~80% Re от ресурсов данного типа) является Подмосковная провинция [7], где в ходе оценочных работ в период с 2013–2015 гг. было разведано и в 2016 году поставлено на государственный баланс U-Mo-Re Брикетно-Желтухинское месторождение указанного типа [8]. В настоящее время проводятся подготовительные работы по освоению этого месторождения.

Брикетно-Желтухинское месторождение расположено на территории Скопинского района Рязанской области, в 254 км от г. Москвы (рис. 1, врезка). По результатам бурения было выделено единое рудное тело, характеризующееся содержанием  $Re > 0.1 \text{ г} \cdot \text{т}^{-1}$ , площадная продуктивность Re достигает  $57 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$  (рис. 1). Мощность лентовидной рудной залежи, ореол которой оконтурен по бортовой концентрации  $C_{Re} = 0.5 \text{ г} \cdot \text{т}^{-1}$  достигает 42 м, а поперечный размер – 500 м [8, 9].

Рениевое оруденение на данном месторождении локализовано в палеорусловых отложениях бобриковского горизонта, представленных мелко-среднезернистыми песками от светло-серого до темно-серого цвета с различными оттенками [8, 9]. Природа преобладающей серой и темно-серой окраски обусловлена их высокой насыщенностью углистым материалом и обилием дисульфидов железа [10].

Установлено два типа рудоносных пород, содержащих Re оруденение: первый тип – алевропесчаные разности, обогащенные сульфидами, второй тип – углистый детрит, также содержащий сульфиды. Образцы руд П9-50 и Д5-6 (табл. 1) характеризуются как пески ( $\text{SiO}_2$  более 95 мас. %) коричневатато-серые до темно-серых от мелко- до крупнозернистых с углистым детритом и сульфидной минерализацией. Их отличительной особенностью являются повышенные содержания Fe, S, U, Mo, Re, связанные с зонами пиритизации и наличием углистого материала. Проба Г1-47 представлена серым среднезернистым песком с редкими прослоями темно-серого мелкозернистого песка и содержит  $1.85 \text{ г} \cdot \text{т}^{-1}$  Re.

Каменные материалы были получены в ходе оценочных работ на рений и попутные компоненты, когда была пробурена серия профилей колонковых скважин до глубины ~90–100 м со сплошным отбором керна. Последовательно были вскрыты горизонтально залегающие неоген-четвертичные отложения и продуктивные гори-



**Рис. 1.** Позиция месторождения (на врезке) и изолинии продуктивности рениевого оруденения в бобриковской свите Брикетно-Желтухинского месторождения на литолого-фациальной схеме (в плане) [8, 9]: 1 – Брикетно-Желтухинское месторождение (на врезке); 2 – пески с прослоями и линзами углистых глин, углей, алевритов; 3 – пески разнозернистые с гравием, с редкими прослоями глин; 4 – границы преобладания фаций русловых (неугленосных) или пойменных, старичных, лагунных (угленосных); 5 – номера скважин, пробы керна которых использовались.

зонты песков визейского яруса нижнего карбона с углублением на 1–2 метра в подстилающие фаненские известняки [11].

## ВОЗМОЖНЫЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА СОСТАВА И ИХ СОПОСТАВЛЕНИЕ

Детальное изучение минерального состава руд проводилось методами электронной микроскопии в ИГЕМ РАН [10]. Было установлено, что уран в рудах представлен оксидной формой – уранинит (настуран), который в виде редких микронных включений содержится в пиритовой массе, присутствует в углистых частицах. Молибден в рудах представлен аморфным сульфидом Mo с примесью Fe и диагностирован как иордизит ( $\text{MoS}_2$ ), также молибден был установлен в кристаллической форме как молибденит ( $\text{MoS}_2$ ); рений установлен в составе микронных частиц Mo(Fe)-сульфидного состава (иордизитовая масса) и в частицах молибденита (до 1 мас. % Re).

После дробления и истирания изучен химический состав проб: XRF (аналитик Набелкин О.А.

**Таблица 1.** Характеристика изученных проб руд Брикетно-Желтухинского месторождения

№ скважины	№ пробы	Глубина отбора, м	Литологическая характеристика	Цвет
П-9	П9-50	77.2	Переслаивание угля и разнозернистого песка (от мелко- до крупнозернистого) темно-серого с сульфидной минерализацией, прослой до 1 см	Темно-серый до черного
Д-5	Д5-6	50.7	Песок среднезернистый коричневатосерый с обломками угля крупнозернистой размерности; тонкое переслаивание угля и сульфидных прослоев	Коричневато-серый
Г-1	Г1-47	55.4	Песок серый среднезернистый с редкими прослойками темно-серого мелкозернистого песка	Серый

ИМГРЭ, Якушев А.И. ИГЕМ РАН), ICP-MS (аналитик Пичугин И.А. ИМГРЭ) и кинетический анализ (на Re) (аналитик Лебедева Г.Г. ИМГРЭ).

Методом ICP-MS установлены концентрации следующих элементов – Re, Mo, U, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Tl, Pb, Bi, Th, Mn. Количественный химический (кинетический) анализ содержания рения в горных породах и сульфидсодержащих рудах выполнен фотометрическим методом. Методика основана на каталитическом действии рения на реакцию, протекающую между теллуридом натрия и хлористым оловом, и аттестована в соответствии с ГОСТ 8.563-2009 и ОСТ 41-08-205-04. Масса пробы растертого до пудры образца 0.5–2 г. Методика позволяет определять содержания рения от 0.002 до 200 г · т<sup>-1</sup> в горных породах и сульфидных рудах [12].

Определение рения методами кинетического анализа, ICP-MS и XRF имеет ряд ограничений. В первом случае, наряду с трудностями определения рения, связанными с его склонностью к гидролизу и диспропорционированию и многообразием образующихся ионных форм, влиянием мешающих химических элементов, всегда присутствующих в значительных количествах в ренийсодержащих рудах (молибден, вольфрам, вана-

дий), предъявляются высокие требования к условиям проведения анализа (например, к термостатированию раствора) и применяемой аппаратуре, в связи с чем требуется высокая квалификация химика-аналитика.

При ICP-MS анализе, как правило, проводится пробоподготовка с применением микроволнового разложения пробы в автоклаве в смеси двух кислот (азотной и плавиковой) с добавлением перекиси водорода. Метод достаточно прост, однако, требует значительного времени пробоподготовки. Ограничения его применения в случае богатых руд, насыщенных углеродистым веществом ( $C_{орг}$  до 10 мас. %), обусловлены неконтролируемыми потерями Re (также, как и платиноидов) в процессе пробоподготовки, связанными с его удалением с газовой фазой.

Хотя пробоподготовка для проведения прямого рентгенофлуоресцентного анализа предельно проста, метод обладает плохой чувствительностью (нижний предел 50–100 г · т<sup>-1</sup> Re) из-за сильного наложения на аналитическую линию  $ReL\alpha$  мешающей линии цинка  $ZnK\alpha$ , а аналитическая линия  $ReL\beta_1$  сильно поглощается  $K$ -краем цинка, которого в ренийносных рудах, как правило, на 2–3 порядка больше.

## НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ОБРАЗЦОВ

Нейтронно-активационный анализ [13], особенно с использованием тепловых нейтронов фотонейтронного источника, по сравнению с рассмотренными выше методами обладает рядом существенных преимуществ. Как уже указывалось, на его чувствительность мало влияют поликомпонентность состава урановых руд, а также угленасыщенность проб. При проведении анализа нет необходимости в специальных мерах пробоподготовки. Важным является и тот факт, что при облучении объемных проб потоками нейтронов  $10^7$ – $10^8$  нейтрон/см<sup>2</sup>·с, большая часть проб через 1–2 недели может быть использована в неизменном виде для дальнейших исследований. Особенно это важно для уникальных, либо дорогостоящих проб. При этом радиоактивность проб будет столь низкой, что облученный материал может быть отнесен к категории нерадиоактивных отходов и захоронения таких проб не потребуются. Это обстоятельство делает предложенную процедуру неразрушающего анализа неизмеримо более радиационно-безопасной, чем анализ с использованием ядерного реактора.

Нейтронно-активационный анализ проб проводился с использованием активационно-измерительного комплекса ИЯИ РАН [3], включающего фотонейтронный W–Ве-источник ИН-ЛУЭ на базе линейного ускорителя электронов ЛУЭ-8-5 и низкофоновый гамма-спектрометр [14]. Образцы массой ~2 г активировались потоком тепловых нейтронов  $\sim 10^7$  нейтрон/см<sup>2</sup>·с в течение ~1–3 ч и выдерживались перед измерением 10–30 мин. Время измерения активационных  $\gamma$ -спектров составляло ~20–44 ч. В качестве образцов сравнения одновременно с пробами облучались образцы чистого рения массой 0.1–0.25 г.

Набор активационных спектров осуществлялся с помощью программы SpectraLineGP [15] в режиме последовательной записи спектров на диск компьютера каждые 100 с. Специальной программой преобразовывались в текстовый формат и затем использовались в программе определения периода полураспада нуклидов по заданному пику. Идентификация пиков в спектрах осуществлялась с помощью программы, содержащей базу данных по нуклидам, активируемым при облучении нейтронами в реакциях  $(n, \gamma)$ ,  $(n, n'\gamma)$  и  $(n, p)$ . По заданным пикам в спектре программа находила с заданной точностью соответствующие им варианты линий нуклидов с указанием периода полураспада и интенсивности. По полученным при обработке спектров данным по периоду полурас-

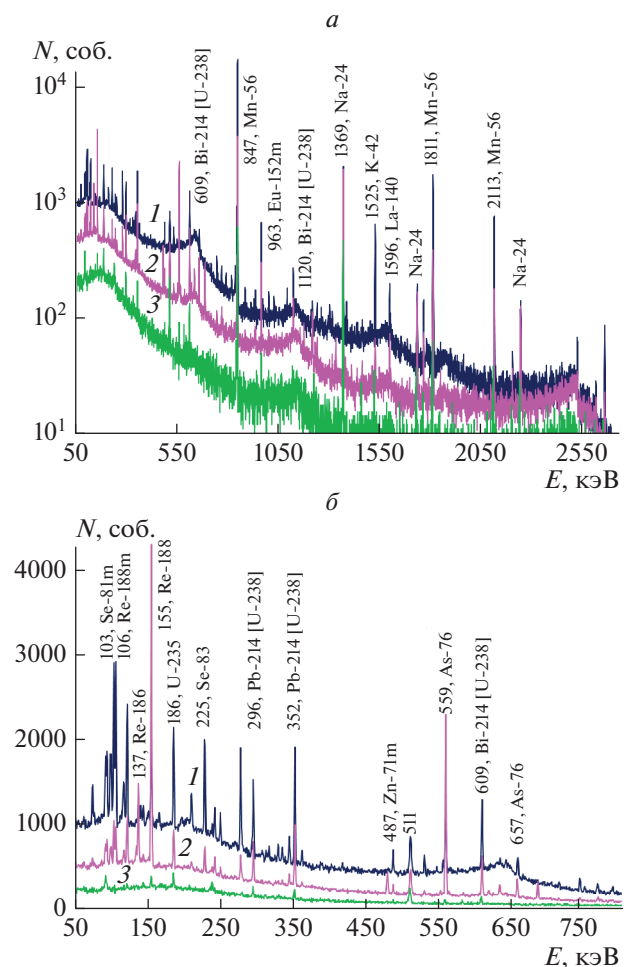
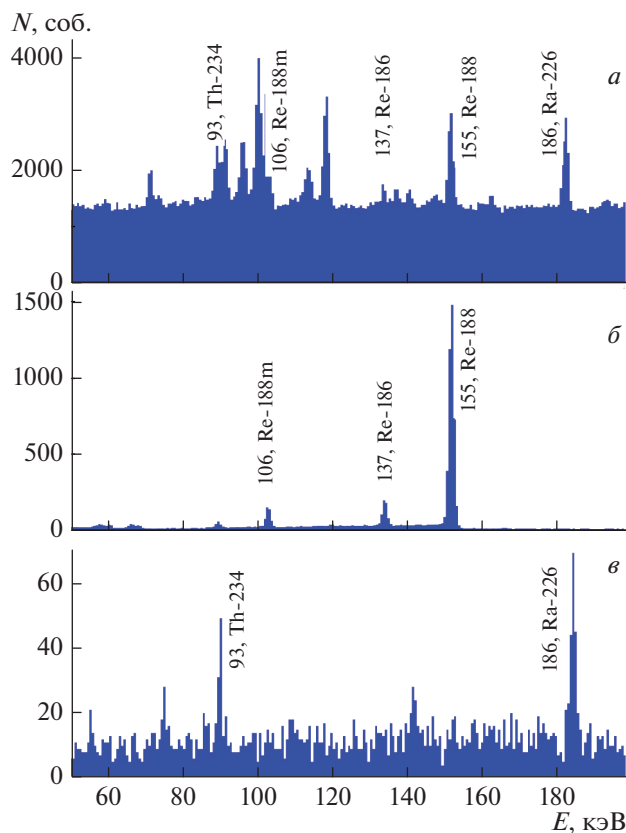


Рис. 2. Активационные гамма-спектры образцов П9 (1), Д5 (2) и Г1 (3) после облучения тепловыми нейтронами (приведены к одному времени измерений 44 ч и массе образца 1 г, время облучения – 1–3 ч, выдержки – 10–30 мин (а). Тот же спектр в другом масштабе в области энергий рениевых изотопов (б).

пада происходила окончательная идентификация пиков.

Активационные спектры образцов после облучения тепловыми нейтронами представлены на рис. 2а и 2б. Для идентификации рения нас интересует энергетический диапазон до 750 кэВ. На рис. 2б представлены спектры образцов после активации нейтронами в интересующем нас энергетическом диапазоне, где могут проявляться пики от состояний рения.

На всех спектрах образцов наблюдаются множественные пики, соответствующие активированным состояниям порообразующих элементов. Но в то же время явно видны пики, соответствующие изотопам рения. Для того, чтобы считать их пригодными для аналитических целей, необходи-

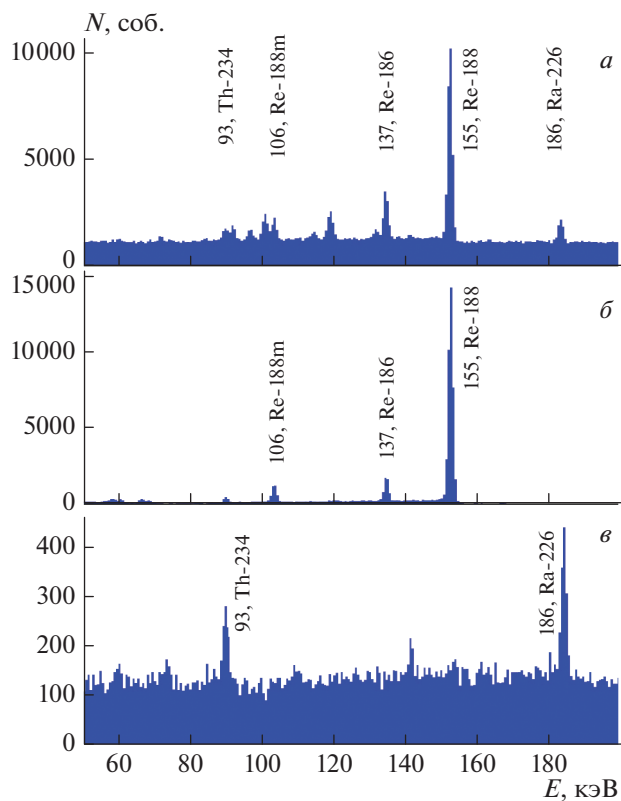


**Рис. 3.** Сравнение активационных спектров для пробы П9: активационный спектр П9 (а), спектр Re образца-сравнения (б), спектр естественной активности П9 (в).

мо убедиться, что они не перекрываются фоновыми линиями от естественной радиоактивности, а также от линий других элементов, содержащихся в этих рудных породах.

Анализ естественной радиоактивности образцов проводился также на базе активационно-измерительного комплекса ИЯИ РАН. Предоставленные пробы помещались в низкофоновый гамма-спектрометр [14]. Набор данных осуществлялся при помощи программы SpectraLineGP [15]. Измерение естественного фона образцов происходило в течение 10–20 ч. Спектры естественной радиоактивности проб в области энергий рениевых изотопов представлены на рисунках 3в, 4в и 5в. Наблюдаются основные пики изотопов U–Th рядов.

Гамма-спектры образцов рения представлены на рис. 3б, 4б и 5б. В природе рений встречается в виде двух изотопов:  $^{185}\text{Re}$  (37.4%) и  $^{187}\text{Re}$  (62.6%). При взаимодействии с нейтронами в реакциях ( $n, \gamma$ ) могут образоваться изотопы рения:  $^{186}\text{Re}$  (основные линии – 122 и 137 кэВ; период полураспада



**Рис. 4.** Сравнение активационных спектров для пробы Д5: активационный спектр Д5 (а), спектр Re образца-сравнения (б), спектр естественной активности Д5 (в).

89.24 ч),  $^{188}\text{Re}$  (155, 478 и 633 кэВ; 17 ч) и  $^{188\text{m}}\text{Re}$  (92, 106 кэВ; 18.6 м),  $\gamma$ -пики от распада которых и наблюдаются в спектрах на рис. 3б, 4б и 5б.

Сравнительный анализ спектров рис. 3–5 в интервале энергий 50–200 кэВ показал, что в интервале до 200 кэВ они имеют более простой вид, чем на рис. 2. Имеется в наличии заметный пик 155 кэВ, соответствующий изотопу  $^{188}\text{Re}$  с периодом полураспада 17 ч, который не перекрывается с фоновыми пиками и пиками от других элементов и который поэтому может быть выбран в качестве аналитического пика.

Из-за того, что пробы взяты из разных скважин и горизонтов и представляют собой породы с разным элементным составом, можно сказать, что наличие хорошо выделяемой линии 155 кэВ от  $^{188}\text{Re}$  является характерной особенностью пород Брикетно-Желтухинского месторождения, а нейтронно-активационный анализ является конкурентно-способным для определения содержания рения.

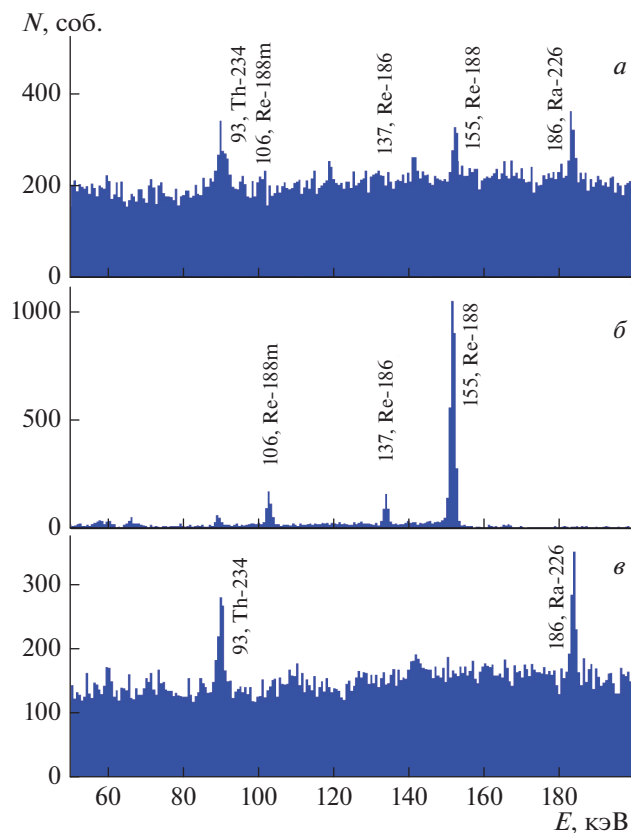


Рис. 5. Сравнение активационных спектров для пробы Г1: активационный спектр Г1 (а), спектр Re образца сравнения (б), спектр естественной активности Г1 (в).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен состав пород Брикетно-Желтухинского месторождения рения, который характеризуется наличием повышенной естественной радиоактивности из-за присутствия урана и сложным минеральным составом с повышенными содержаниями Fe, S, Se и Mo.

Проведено сравнение нескольких методик анализа рения: рентгенофлуоресцентного анализа, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и кинетического анализа. Также была опробована методика нейтронно-активационного анализа.

С помощью активационно-измерительного комплекса, включающего W–Be-фотонейтронный источник нейтронов и низкофоновый гамма-спектрометр, проведены измерения с использованием нейтронно-активационного анализа. Проводилась отработка методики измерения содержаний рения в радиоактивных рудных породах на примере проб Брикетно-Желтухинского рениевого месторождения. Пробы ренийсодержащих пород облучались

нейтронами фотонейтронного источника. Анализ активационных гамма-спектров указывает на возможность однозначного определения рения на фоне сопутствующих элементов, что делает нейтронно-активационный анализ конкурентноспособным для определения содержания рения.

Авторы выражают благодарность руководству ФГУП «ИМГРЭ» за предоставление каменного материала для прецизионных исследований, за всестороннюю помощь и признательность работникам аналитических лабораторий (О.А. Набелкину, В.А. Иванову, И.А. Пичугину, Г.Г. Лебедевой), а также А.И. Якушеву (ИГЕМ РАН) – за выполнение химических анализов.

Работа выполнена по государственному заданию ИГЕМ РАН при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-35-90095-Аспиранты).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев К.Б. Рений. М.: Metallurgizdat, 1963. 208 с.
2. Иванов В.В., Поплавко Е.М., Горохова В.Н. Геохимия рения. М.: Наука, 1969. 160 с.
3. Андреев А.В., Бурмистров Ю.М., Зуев С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 6. С. 824; Andreev A.V., Burmistrov Yu.M., Zuyev S.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 6. P. 748.
4. Кременецкий А.А., Лунева Н.В., Куликова И.М. // Разв. и охр. недр. 2011. № 6. С. 33.
5. Знаменский В.С., Коржинский М.А., Штейнберг Г.С. и др. // Зап. Росс. минерал. общ. 2005. Т. 134. № 5. С. 32.
6. Култин Ю.В., Новгородцев А.А., Фоменко А.Е. и др. // Горн. журн. 2007. № 6. С. 19.
7. Трач Г.Н., Бескин С.М. // Разв. и охр. недр. 2011. № 6. С. 26.
8. Карась С.А., Кременецкий А.А., Орлов С.Ю. и др. // Разв. и охр. недр. 2017. № 8. С. 20.
9. Викентьев И.В., Кайлачаков П.Э. // Литол. и пол. иск. 2020. № 3. С. 209; Vikentyev I.V., Kailachakov P.E. // Lithol. Miner. Resour. 2020. V. 55. No. 3. P. 177.
10. Кайлачаков П.Э., Дойникова О.А., Белоусов П.Э., Викентьев И.В. // Литол. и пол. иск. 2020. № 4. С. 337; Kailachakov P.E., Doynikova O.A., Belousov P.E., Vikentyev I.V. // Lithol. Miner. Resour. 2020. V. 55. No. 4. P. 286.
11. Кайлачаков П.Э. // Вест. РУДН. Сер. Инж. иссл. 2017. № 3. С. 353.
12. Методика количественного химического анализа. Рений. Определение массовых долей рения в горных породах и сульфидных рудах фотометрическим методом. М.: ИМГРЭ, 2015. 29 с.
13. Гутько В.И. Активационный анализ. Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2008. 74 с.
14. Андреев А.В., Бурмистров Ю.М., Зуев С.В. и др. // Ядерн. физ. и инж. 2013. Т. 4. № 9–10. С. 879.
15. [http://lsm.ru/products/detail.php?ELEMENT\\_CODE=SpectraLineGP](http://lsm.ru/products/detail.php?ELEMENT_CODE=SpectraLineGP).

## On the possibility of neutron-activation determination of rhenium content in radioactive rocks

A. A. Afonin<sup>a,\*</sup>, Yu. M. Burmistrov<sup>a</sup>, I. V. Vikentyev<sup>b</sup>, S. V. Zuyev<sup>a</sup>, P. E. Kailachakov<sup>b</sup>,  
E. S. Konobeevski<sup>a</sup>, M. V. Mordovskoy<sup>a</sup>, V. N. Ponomarev<sup>a</sup>, G. V. Solodukhov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute for Nuclear Research of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117312 Russia*

<sup>b</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, 119017 Russia*

\*e-mail: [afonin@inr.ru](mailto:afonin@inr.ru)

The existing chemical methods are characterized by ambiguity in determining the rhenium content due to the manifestations of other elements competing with it. There is a need to develop independent methods for the analysis of rhenium-containing rocks. The technique of measuring the rhenium content in radioactive ore rocks was being worked out. Samples of rhenium-containing rocks were irradiated with neutrons from a photoneutron source. Analysis of activation gamma spectra indicates an unambiguous determination of the rhenium on the background of accompanying elements, which makes neutron activation analysis competitive for determination of rhenium content.