

УДК 543.621

ПРИМЕНЕНИЕ СПОСОБА ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА С ПЛАНАРНЫМ ДЕТЕКТОРОМ ПРИ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЛАНТАНОИДОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ

© 2020 г. И. Ю. Силачев*

*Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан
ул. Ибрагимова, 1, Алматы, 050032 Республика Казахстан*

**e-mail: silachyov@inp.kz*

Поступила в редакцию 07.03.2020 г.

После доработки 19.05.2020 г.

Принята к публикации 25.05.2020 г.

Рассмотрено определение 11 лантаноидов по долгоживущим радионуклидам в геологических образцах методом компараторного инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) с использованием способа внутреннего стандарта и регистрацией гамма-излучения наведенной активности полупроводниковым детектором планарного типа. В качестве элементов сравнения выбраны Ba и Fe, массовые доли которых определены методом рентгенофлуоресцентного анализа, или Th, содержание которого найдено гамма-спектрометрическим методом. Результаты анализа стандартных образцов компараторным ИНАА с использованием каждого из трех элементов сравнения подтвердили возможность выполнения рядового количественного определения 11 лантаноидов по III категории точности согласно ОСТ 41-08-212-04. Оценена возможность применения данного подхода для определения лантаноидов в рудных и забалансовых пробах месторождения Шок-Карагай (Казахстан) и для решения геохимических задач.

Ключевые слова: нейтронно-активационный анализ, способ внутреннего стандарта, лантаноиды, геологические образцы.

DOI: 10.31857/S0044450220110110

Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) давно зарекомендовал себя в качестве одного из наиболее эффективных методов определения элементного состава геологических образцов [1]. Несмотря на активное развитие в последнее время альтернативных методов элементного анализа [2], ИНАА продолжает широко использоваться для решения геохимических задач – от характеристики горных пород [3–6] до идентификации металлогенетических провинций [7].

К одному из наиболее важных аспектов применения ИНАА в геохимии следует отнести решение такой сложной аналитической задачи, как раздельное определение лантаноидов [8–12]. Несомненные преимущества ИНАА в сравнении с другими современными инструментальными методами определения лантаноидов в геологических образцах неоднократно подчеркивались различными исследователями [4, 13–15]. Основные достоинства этого метода заключаются в возможности определения редкоземельных элементов (РЗЭ) на уровне существенно ниже их кларковых содержаний, отсутствии необходимости разложе-

ния образца и проведения холостого опыта, минимальном матричном эффекте, незначительных спектральных наложениях и умеренной стоимости анализа. При проведении ИНАА типичных горных пород обычно несущественны поправки на продукты деления урана и практически отсутствует самопоглощение нейтронов матричными элементами.

Основной недостаток ИНАА – длительность анализа по долгоживущим радионуклидам, составляющая не менее 30 сут с момента облучения образцов, обусловленная необходимостью полного распада ^{153}Sm в качестве спектральной интерференции ^{153}Gd .

К особенностям долгоживущих радионуклидов – продуктов активации лантаноидов – относится наличие низкоэнергетических аналитических гамма-линий (до 328.8 кэВ ^{40}La). Это позволяет использовать для анализа полупроводниковые детекторы (ППД) планарного типа, обладающие высокой эффективностью регистрации низкоэнергетического гамма-излучения, значительно лучшим разрешением и низким фоном комптоновского континуума по сравнению с коаксиаль-

ными ППД [8]. Более того, продолжительность анализа можно сократить на 1–2 недели, если определять гадолиний по радионуклиду ^{161}Tb (25.7 кэВ).

Планарные ППД из сверхчистого германия нашли широкое применение для определения лантаноидов методом ИНАА в горных породах [16, 17], хондритах [18], речных отложениях [19] и т.д. вскоре после их появления. Учитывая более высокую стоимость появившихся позднее высокоэффективных ППД коаксиального типа с кристаллом большого объема ($\geq 200 \text{ см}^3$), продолжали использовать планарные ППД в качестве дополнительных детекторов при определении широкого круга элементов, включая лантаноиды, в хондритах [20], стандартных образцах состава (СО) горных пород [21], при исследовании отложений континентального шельфа [22].

Распространенным и удобным способом стандартизации в ИНАА признан K_0 -метод как вариант компараторного ИНАА [23]. Хотя K_0 -метод не требует применения СО для градуировки спектрометра, он не лишен недостатков, обусловленных применением компаратора (Au-содержащего образца) в качестве внешнего стандарта [13]. Все преимущества компараторного ИНАА могут быть реализованы только при одновременном использовании способа внутреннего стандарта [24] с независимым методом определения элемента сравнения [25].

К наиболее удобному компаратору при ИНАА геологических образцов относят железо, содержание которого обычно определяют методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [13, 26]. Скорость счета ^{59}Fe детектором планарного типа измеряют по линии с энергией 192.3 кэВ и выходом гамма-излучения 3.1%. Недостаточная интенсивность этой линии ограничивает применение ^{59}Fe в качестве внутреннего стандарта образцами с содержанием железа не менее $\approx 5\%$. Использование других элементов сравнения, в частности, тория, часто сопровождающего лантаноиды в повышенных концентрациях [27], могло бы значительно расширить круг доступных для анализа объектов.

В данной работе рассмотрено применение компараторного ИНАА с планарным ППД для определения 11 лантаноидов в геологических образцах. В качестве внутреннего стандарта в зависимости от состава использованы Ва и Fe, содержания которых определены методом РФА, или торий, массовая доля которого определена гамма-спектрометрически, поскольку точность определения тория этим методом превышает точность РФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения ИНАА около 100 мг исследуемых образцов, истертых до размера частиц около 0.07 мм, запечатывали в плоские двойные полиэтиленовые пакетики толщиной не более 1 мм и упаковывали стопкой в алюминиевую фольгу. Каждая упаковка, рассчитанная на отдельное облучение, включала 10 образцов и циркониевый монитор нейтронного потока (10 мг ZrO_2), размещенный посередине. Длина упаковок составляла около 10 мм.

Упаковки облучали в течение 2.5 ч в вертикальном периферическом канале 10–6 легководного исследовательского реактора ВВР-К (Алматы) при плотности потока тепловых нейтронов $8.9 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и эпитепловых нейтронов $1.9 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ [28]. Для уменьшения влияния градиента спектрального состава потока нейтронов упаковки ориентировали параллельно оси канала. При этом радиальная составляющая градиента (8.5% на 1 см) была одинакова для всех образцов, а аксиальной составляющей (1.2% на 1 см) можно пренебречь.

Гамма-спектрометрические измерения исследуемых образцов проводили несколько раз: спустя 6–7 дней “остывания” образцов (определение La, Sm, Ho), 12–13 дней (определение Nd, Lu, Gd) и 3 недели (определение Ce, Eu, Tb, Yb, Tm). Время набора спектров составляло 30 мин, 40–60 мин и 2–3 ч соответственно; расстояние образцов до колпака детектора – 40 мм при проведении первого измерения (“дальняя” геометрия) и 10 мм для остальных измерений. Использовали гамма-спектрометрический комплекс ORTEC (США), включающий ППД планарного типа из сверхчистого германия GLP36360 (диаметр кристалла 36 мм, толщина 13 мм, энергетическое разрешение 585 эВ по линии ^{57}Co 122 кэВ) и многоканальный анализатор импульсов DSPEC LF. Градуировку детектора по абсолютной эффективности регистрации $\epsilon(E)$ (%) проводили с помощью образцовых источников гамма-излучения изотопов европия (^{152}Eu , ^{154}Eu , ^{155}Eu) и бария (^{133}Ba) (Canberra, США), помещенных на расстоянии 25 мм до колпака ППД. Зависимость $\epsilon(E)$ от $\lg E$, где энергия гамма-излучения E выражена в кэВ, приведена на рис. 1. Минимальное значение $\lg E$ соответствует средневзвешенной энергии рентгеновских линий $\text{CsK}\alpha_1$ и $\text{CsK}\alpha_2$ 30.85 кэВ, максимальное – 411.12 кэВ (^{152}Eu). Для аппроксимации градуировки использовали полином четвертой степени.

Набор и последующую обработку спектров осуществляли с помощью программного обеспечения, разработанного в Институте ядерной физики (ИЯФ).

Основные ядерные параметры аналитических гамма-линий радионуклидов, используемых для

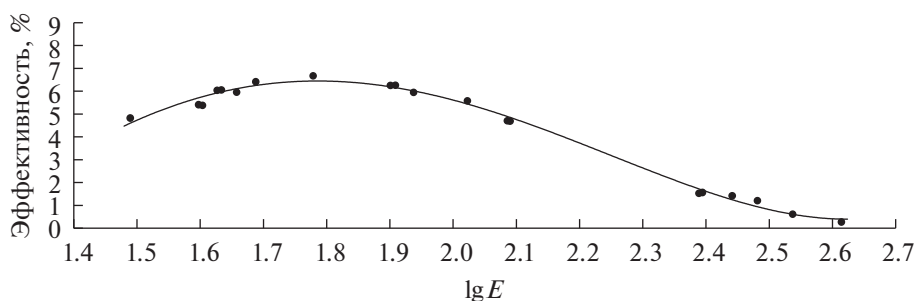


Рис. 1. Градуировка полупроводникового детектора GLP36360 по абсолютной эффективности регистрации на расстоянии 25 мм от источника в интервале энергий от 30.85 до 411.12 кэВ.

определения содержаний лантаноидов, и учитываемые интерференции приведены в табл. 1. $U(n, f)$ означает, что определяемый радионуклид (^{140}La и т.д.) образуется при делении урана, содержащегося в образце. Радионуклид ^{133}Xe также является продуктом деления урана; его учитывали как спектральную интерференцию. Влияние других интерференций в близких по составу матрицах незначительно и не учитывалось.

Коэффициенты вклада продуктов деления урана F_{Ui} для определения La, Ce и Nd находили экспериментально с помощью СО раствора ионов урана (Perkin Elmer, США). Значения F_{Ui} оценивали как отношения скорости счета аналитических гамма-линий соответствующих радионуклидов к скорости счета ^{239}Np (106.12 кэВ) при тех же условиях измерений.

Содержание Ba и Fe в исследуемых образцах определяли по аттестованной методике выполнения измерений (МВИ) с помощью лабораторного энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра РЛП-21Т (ТОО “АспапГео”, Ал-

маты), предназначенного для анализа порошковых проб горных пород, минералов, руд и концентратов.

Массовую долю тория в выбранных образцах редкоземельной руды находили методом гамма-спектрометрии. Предварительный отбор образцов с повышенным содержанием тория выполняли по результатам их анализа методом РФА. Около 100 г каждого образца помещали в цилиндрический полиэтиленовый стакан; массу каждого образца измеряли на аналитических весах с погрешностью 0.1 г. Гамма-спектрометрические измерения проводили с помощью коаксиального ППД из сверхчистого германия GX5019 (относительная эффективность регистрации 50%, энергетическое разрешение 1.86 кэВ по линии ^{60}Co 1332 кэВ) и многоканального анализатора импульсов DSA-1000 (Canberra, США). Градуировку спектрометра по эффективности регистрации проводили с помощью объемного источника — СО ториевой руды IAEA-RgTh-1. Время набора спектра исследуемых образцов составляло 3–4 ч. Как и в случае ИНАА, для набора и обработки

Таблица 1. Основные ядерные параметры и интерференции радионуклидов, используемых в ИНАА лантаноидов способом внутреннего стандарта

Радионуклид	Период полураспада, дней	Энергия, кэВ	Квантовый выход, %	Интерференции
^{140}La	1.7	328.8	20.3	$U(n, f)$
^{141}Ce	32.5	145.4	48.3	$U(n, f)$
^{147}Nd	11.0	91.1	28.1	$U(n, f)$
^{153}Sm	1.9	69.7	4.7	^{187}W
^{152}Eu	4943	121.8	28.7	
^{161}Tb (^{161}Gd)	6.9	25.7	23.2	^{122}Sb
^{160}Tb	72.3	298.6	26.1	
^{166}Ho	1.1	80.6	6.7	^{133}Xe
^{170}Tm	128.6	84.3	2.5	^{182}Ta
^{169}Yb	32.0	63.1	43.6	^{177}Lu
^{177}Lu	6.6	208.4	10.4	
^{59}Fe	44.5	192.3	3.1	
^{233}Pa (^{233}Th)	27.0	311.9	38.5	
^{131}Ba	11.5	123.8	29.8	

спектра использовали программное обеспечение, разработанное в ИЯФ.

Содержание тория определяли по равновесной активности дочернего радионуклида ^{212}Pb по гамма-линии с энергией 238.6 кэВ и квантовым выходом 43.6% в предположении ненарушенного векового равновесия с другими членами ряда (^{228}Ra и ^{228}Th). Для горных пород, не подверженных геохимическому выщелачиванию, равновесие в ториевом ряду обычно сохраняется [29]. Короткий период полураспада ^{220}Rn (56 с), предшествующего ^{212}Pb в ториевом ряду, не требует герметизации образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержания РЗЭ в анализируемых образцах c_a (%) рассчитаны на основании уравнения простого компараторного метода стандартизации в ИНАА [30] (индекс a соответствует определяемому элементу, индекс c – компаратору):

$$c_a = c_c [k_{0,c} J_a \varepsilon(E_c) (f + Q_{0,c}) (SD)_c] / [k_{0,a} J_c \varepsilon(E_a) \times (f + Q_{0,a}) (SD)_a] K_{a,c}$$

где c_c – содержание элемента-компаратора, %; k_0 – k_0 -фактор относительно гамма-линии 411.8 кэВ радионуклида ^{198}Au для линии компаратора и определяемого элемента [31]; J – скорость счета за вычетом фона в пике полного поглощения аналитической гамма-линии соответствующего радионуклида, имп/с; Q_0 – отношение резонансного интеграла I_0 , см², к сечению активации тепловыми нейтронами σ_0 , см²; f – отношение плотностей потоков тепловых и резонансных нейтронов; $S = 1 - \exp(-\lambda t_{\text{irr}})$ – коэффициент насыщения, зависящий от времени облучения t_{irr} и постоянной распада λ ; $D = \exp(-\lambda t_d)$ – коэффициент распада, зависящий от времени “остывания” t_d после окончания облучения. Поскольку для радионуклида ^{161}Tb отсутствуют значения k_0 в базе [31], использовали k -фактор, равный произведению ядерных констант:

$$k = \sigma_0 \theta P_\gamma M^{-1}$$

где θ – доля активируемого изотопа в естественной смеси изотопов; P_γ – выход аналитической гамма-линии; M – атомная масса элемента. Да. Здесь σ_0 , θ и M относятся к активируемому короткоживущему ^{160}Gd , а P_γ – к гамма-линии дочернего долгоживущего ^{161}Tb энергией 25.7 кэВ.

При ИНАА горных пород по долгоживущим радионуклидам поправка на распад во время измерения всегда < 1%, и ей можно пренебречь. Коэффициент коррекции на самоэкранирование образцом потока тепловых и резонансных нейтронов, как правило, очень близок к 1 при массе навески образца до 200 мг [32]. Самопоглощение

гамма-излучения оценивали для модельного образца горной породы, отвечающего кларковым содержаниям основных породообразующих элементов, в приближении тонкого излучающего слоя [33]. При определении гадолиния по ^{161}Tb ($E = 25.7$ кэВ, табл. 1) фотоэлектрическое поглощение и рассеяние [34] составляет около 9%. Однако уже для энергии гамма-излучения 63.1 кэВ (^{169}Yb) самопоглощение не превышает 1%, т.е. им можно пренебречь.

Эмпирический поправочный коэффициент $K_{a,c}$ используется для компенсации систематической погрешности анализа, обусловленной погрешностью градуировки детектора по эффективности регистрации, отсутствием поправки Q_0 на отклонение потока тепловых нейтронов от закона $1/E$ и другими причинами. В частности, для одних и тех же геометрий измерений отпадает необходимость коррекции J за счет эффекта истинных совпадений. Значения $K_{a,c}$ оценивали для всех трех компараторов (Fe, Ba, Th) путем многократного облучения и измерения ряда СО с аттестованными содержаниями РЗЭ и этих элементов. $K_{a,Fe}$ и $K_{a,Ba}$ приблизительно равны и отличаются от 1 не более чем на 10% (кроме $K_{Gd,Fe}$ и $K_{Gd,Ba}$), за исключением определения Lu (≈ 0.57) и Eu (≈ 1.17). (Из приведенных в табл. 1 РЗЭ сечения активации ^{176}Lu и ^{151}Eu более всего отклоняются от закона $1/E$ из-за наличия низкоэнергетических резонансов). Все коэффициенты $K_{a,Th}$ примерно на 35% больше, что, по-видимому, связано с определением тория по ^{233}Pa .

Для вычисления отношения $1/f$ использовали “bare bi-isotopic method” [35] с помощью монитора спектрального состава потока нейтронов в виде образца ZrO_2 [13]:

$$1/f = (\sigma_{0,2} - B\sigma_{0,1}) / (BI_{0,1} - I_{0,2}),$$

$$B = (J_2 \varepsilon(E_1) \theta_1 P_{\gamma,1} (SD)_1) / (J_1 \varepsilon(E_2) \theta_2 P_{\gamma,2} (SD)_2),$$

где индексы 1 и 2 соответствуют двум изотопам Zr ($Q_{0,1} \ll Q_{0,2}$). Во время проведения исследования значения $1/f$ изменялись в небольших пределах 0.029–0.034.

Правильность результатов анализа оценивали с помощью трех СО горных пород с аттестованными содержаниями РЗЭ, Ba, Fe и Th. Диапазон изменения массовой доли лантаноидов в стандартных образцах от кларковых (OREAS 24b) до более высоких содержаний (OREAS 100a).

СО DC-73301 характеризуется повышенным содержанием урана 18.8 мкг/г, а в СО урансодержащей горной породы OREAS 100a массовая доля урана составляет 135 мкг/г. Для образца OREAS 24b вклад продуктов деления урана в скорости счета аналитических гамма-линий Ce и Nd составил не более 1–1.5% и пренебрежимо мал для La. В случае СО OREAS 100a коррекция на вклад

продуктов деления урана достигает 10% для Се, 16% для Nd и 1% для La.

В отношении других интерференций, приведенных в табл. 1, вклад W в скорость счета аналитической гамма-линии Sm составил 1.5–2.5%, Ta – от 42% (OREAS 24b) до 68% (DC-73301) при определении Tm, Lu – от 2.5 до 7% при определении Yb. Вклад ^{133}Xe в площадь неразрешенного дуплета $^{166}\text{Ho} + ^{133}\text{Xe}$ составил 26% для СО OREAS 24b и 48% для DC-73301 при проведении измерений через 7 дней “остывания”. В случае СО OREAS 100a вклад ^{133}Xe составил 59.5% при измерении спустя 6 дней после окончания облучения. Из-за низкого содержания сурьмы – 2.5 мкг/г в OREAS 100a и не более 1 мкг/г в остальных СО – вклад рентгеновской линии $\text{SnK}\alpha_1$ ($E = 25.27$ кэВ, выход линии 0.95%) в площадь пика ^{161}Tb не учитывали.

Значения показателя точности (расширенной неопределенности) анализа Δ компараторным ИНАА оценивали следующим образом ($P = 0.95$), мкг/г:

$$\Delta(c_a) \approx 2c_a [\epsilon(J_a)^2 + \epsilon(J_c)^2 + \epsilon(c_c)^2 + \delta_a^2]^{1/2},$$

где c_a – массовая доля определяемого элемента в анализируемом образце, мкг/г; $\epsilon(J_a)$ и $\epsilon(J_c)$ – относительная (статистическая) погрешность скорости счета J аналитической гамма-линии определяемого элемента и компаратора ($P = 0.68$), %; $\epsilon(c_c)$ – относительная погрешность определения содержания внутреннего стандарта ($P = 0.68$), %; δ_a – относительное среднее квадратическое отклонение определения элемента компараторным ИНАА оцененное с помощью СО, %. Значения $\epsilon(J_c)$ составили <2% при измерении J_c аналитической линии ^{233}Pa и не более 5% при измерении J_c ^{59}Fe и ^{131}Ba на расстоянии 40 мм от колпака ППД.

При использовании Ba и Fe в качестве внутреннего стандарта значения $\epsilon(c_c)$ устанавливали на основании МВИ для соответствующих диапазонов содержаний.

Относительную погрешность определения массовой доли Th $\epsilon(c_c)$ (%) методом гамма-спектрометрии оценивали из следующего выражения ($P = 0.68$):

$$\epsilon(c_c) \approx [\epsilon(J_a)^2 + \epsilon(J_r)^2 + \epsilon(c_r)^2 + \delta_m^2]^{1/2},$$

где $\epsilon(J_a)$ и $\epsilon(J_r)$ – относительная (статистическая) погрешность скорости счета аналитической гамма-линии ^{212}Pb в исследуемом образце и в СО IAEA-RgTh-1 ($P = 0.68$), %; $\epsilon(c_r)$ – относительная погрешность аттестованного содержания Th c_r в СО IAEA-RgTh-1 ($P = 0.68$), %; δ_m – относительная методическая погрешность, обусловленная определением высоты объемного образца ($\approx 1\%$). Значения $\epsilon(J_a)$ при измерении J_a аналитической линии ^{212}Pb составили <2.5%.

Результаты определения содержаний лантаноидов в ряде СО компараторным ИНАА с использованием Fe, Th и Ba в качестве внутреннего стандарта приведены в табл. 2–4.

При содержании компаратора Fe в СО около 5% систематическая погрешность его определения не превышает 2% и достигает 5% при уменьшении массовой доли до 1.5% в СО DC-73301 (табл. 3). В этом же СО массовая доля Ba найдена с систематической погрешностью около 7%, что обусловлено меньшей точностью определения Ba методом РФА в соответствующем интервале содержаний. Отклонение измеренных значений Th от аттестованных составляет не более 3%.

Во всех случаях определения лантаноидов в СО относительное систематическое отклонение результатов от аттестованных значений составляет менее 10%. При этом правильность компараторного ИНАА, независимо от элемента сравнения, оказалась примерно одинакова. Относительное расхождение результатов определения отдельных РЗЭ, полученных с использованием различных компараторов, составило не более 6%. Значения показателя точности анализа лантаноидов Δ в трех СО не превышают допустимого среднего квадратического отклонения результатов их определения по III категории точности согласно ОСТ 41-08-221-04 [36].

По-видимому, ни одному компаратору нельзя отдать предпочтение, и его выбор определяется содержанием соответствующего элемента в исследуемых образцах, которое всегда можно предварительно оценить экспрессным и недорогим методом РФА.

С другой стороны, одним из способов оценки правильности элементного анализа является расчет индекса E_n , который используют в качестве одного из рекомендованных IUPAC критериев проверки квалификации посредством межлабораторных испытаний [37]:

$$E_n = (c_a - c_r) / [\Delta(c_a)^2 + \Delta(c_r)^2]^{1/2},$$

где $\Delta(c_r)$ – расширенная неопределенность аттестованного значения определяемого элемента ($P = 0.95$). Значения E_n -индекса в интервале $-1 < E_n < 1$ считаются допустимыми, если относительное отклонение $(c_a - c_r)$ не превышает некоторой установленной величины. В данной работе принято, что максимальное отклонение может составлять $\pm 10\%$.

В случае применения каждого из трех компараторов абсолютная величина E_n -индекса составила менее 1, поэтому, с учетом систематической погрешности, не превышающей 10%, результаты анализа лантаноидов по критерию E_n -индекса можно считать приемлемыми.

Таблица 2. Результаты определения содержания лантаноидов в стандартном образце OREAS 24 b (гранодиорит) компараторным ИНАА с использованием Fe, Ba или Th в качестве внутреннего стандарта ($n = 1, P = 0.95$)

Элемент	Аттестованное содержание	Найдено, мкг/г (%)		
		внутренний стандарт Fe	внутренний стандарт Ba	внутренний стандарт Th
La	44.0 ± 0.9	43.3 ± 3.6	43.4 ± 5.8	42.8 ± 3.8
Ce	86.0 ± 2.0	86.5 ± 6.6	86 ± 10	84.9 ± 7.7
Nd	38.7 ± 0.5	38.6 ± 3.2	38.3 ± 4.8	37.7 ± 3.8
Sm	7.17 ± 0.15	7.51 ± 0.68	7.5 ± 1.0	7.37 ± 0.71
Eu	1.39 ± 0.05	1.41 ± 0.10	1.42 ± 0.16	1.37 ± 0.11
Gd	6.27 ± 0.30	6.52 ± 0.72	6.46 ± 0.80	6.14 ± 0.80
Tb	0.98 ± 0.03	1.04 ± 0.09	1.04 ± 0.14	1.00 ± 0.10
Ho	1.17 ± 0.04	1.21 ± 0.15	1.21 ± 0.16	1.17 ± 0.15
Tm	0.50 ± 0.02	0.49 ± 0.08	0.49 ± 0.08	0.48 ± 0.08
Yb	3.24 ± 0.07	3.27 ± 0.29	3.30 ± 0.40	3.10 ± 0.32
Lu	0.49 ± 0.04	0.52 ± 0.05	0.51 ± 0.06	0.50 ± 0.05
Fe	(4.45 ± 0.07)	(4.53 ± 0.17)	—	—
Ba	739 ± 20	—	744 ± 100	—
Th	16.5 ± 0.4	—	—	16.1 ± 1.2

Таблица 3. Результаты определения содержания лантаноидов в стандартном образце DC-73301 (горная порода) компараторным ИНАА с использованием Fe, Ba или Th в качестве внутреннего стандарта ($n = 1, P = 0.95$)

Элемент	Аттестованное содержание	Найдено, мкг/г (%)		
		внутренний стандарт Fe	внутренний стандарт Ba	внутренний стандарт Th
La	54 ± 4	53.6 ± 7.2	56.0 ± 7.4	53.7 ± 4.8
Ce	108 ± 7	110.6 ± 8.7	108 ± 12	106 ± 10
Nd	47 ± 4	47.1 ± 4.3	47.4 ± 6.3	48.1 ± 4.8
Sm	9.7 ± 0.8	9.3 ± 1.2	9.7 ± 1.3	9.57 ± 0.91
Eu	0.85 ± 0.07	0.81 ± 0.06	0.85 ± 0.08	0.83 ± 0.07
Gd	9.3 ± 0.7	9.20 ± 0.93	9.3 ± 1.2	9.1 ± 1.2
Tb	1.65 ± 0.09	1.64 ± 0.14	1.71 ± 0.19	1.75 ± 0.17
Ho	2.05 ± 0.17	2.05 ± 0.35	2.16 ± 0.36	2.08 ± 0.29
Tm	1.06 ± 0.09	1.00 ± 0.14	1.03 ± 0.14	0.99 ± 0.12
Yb	7.4 ± 0.5	7.12 ± 0.65	7.45 ± 0.85	7.32 ± 0.75
Lu	1.15 ± 0.09	1.15 ± 0.11	1.16 ± 0.13	1.14 ± 0.11
Fe	(1.50 ± 0.04)	(1.430 ± 0.081)	—	—
Ba	343 ± 29	—	321 ± 48	—
Th	54 ± 3	—	—	53.9 ± 3.5

Таким образом, показана возможность определения лантаноидов в СО геологических образцов компараторным ИНАА по долгоживущим радионуклидам с использованием планарного ППД и Fe, Th или Ba в качестве внутреннего стандарта. С целью апробации этого подхода при анализе реальных образцов определили содержание РЗЭ в пробах различных горных пород.

Редкоземельное месторождение Шок-Карагай в Кокшетауской области Республики Казахстан

входит в состав крупного Сырымбетского редкометалльно-редкоземельного узла. Промышленно значимые скопления РЗЭ приурочены к коре выветривания и рыхлым отложениям кайнозоя. Россыпи обогащены легкими лантаноидами и сопровождаются повышенными концентрациями тория 0.008–0.02% [38]. Предварительный элементный анализ проб ядерного материала проводили методом РФА. Часть проб, отвечающая рудным содержаниям РЗЭ, характеризуется от-

Таблица 4. Результаты определения содержания лантаноидов в стандартном образце OREAS 100a (урансодержащая горная порода) компараторным ИНАА с использованием Fe, Ba или Th в качестве внутреннего стандарта ($n = 1, P = 0.95$)

Элемент	Аттестованное содержание	Найдено, мкг/г (%)		
		внутренний стандарт Fe	внутренний стандарт Ba	внутренний стандарт Th
La	260 ± 8	264 ± 26	258 ± 32	269 ± 25
Ce	463 ± 20	471 ± 37	460 ± 54	477 ± 43
Nd	152 ± 8	155 ± 13	152 ± 20	156 ± 15
Sm	23.6 ± 0.4	23.9 ± 2.4	23.4 ± 2.9	24.2 ± 2.4
Eu	3.71 ± 0.23	3.82 ± 0.27	3.66 ± 0.42	3.89 ± 0.31
Gd	23.6 ± 1.4	23.7 ± 2.6	22.8 ± 3.3	23.5 ± 2.9
Tb	3.80 ± 0.23	3.76 ± 0.34	3.76 ± 0.43	3.82 ± 0.38
Ho	4.81 ± 0.14	5.00 ± 0.50	4.89 ± 0.74	4.99 ± 0.66
Tm	2.31 ± 0.12	2.31 ± 0.29	2.28 ± 0.35	2.22 ± 0.27
Yb	14.9 ± 0.4	15.0 ± 1.4	14.2 ± 1.7	14.9 ± 1.5
Lu	2.26 ± 0.11	2.39 ± 0.22	2.30 ± 0.29	2.37 ± 0.26
Fe	(4.66 ± 0.06)	(4.72 ± 0.17)	–	–
Ba	–	–	430 ± 48	–
Th	51.6 ± 2.7	–	–	52.4 ± 3.3

носителем низкой массовой долей железа 0.5–3.3%, недостаточной для измерения скорости счета ^{59}Fe планарным ППД в “дальней” геометрии с необходимой статистической погрешностью. Содержание тория в пробах достаточно велико и поэтому определено гамма-спектрометрическим методом. Можно отметить, что высокое сечение активации и моноизотопный состав позволяют использовать торий в качестве внутреннего стандарта в компараторном ИНАА, начиная с кларковых содержаний. Возможность использования тория в этих целях ограничена только чувствительностью его определения независимым методом.

Определение содержания лантаноидов в рудных пробах с повышенной массовой долей тория не вызывает затруднений и может быть отнесено к одному из важнейших применений планарного ППД в компараторном ИНАА.

Для проб вмещающих пород того же месторождения с преимущественно кларковыми содержаниями РЗЭ характерны низкие содержания тория. Это не позволяет использовать торий в качестве внутреннего стандарта из-за недостаточной чувствительности метода гамма-спектрометрии. Элементами сравнения выбраны Ba и Fe, массовые доли которых определяли методом РФА. В отличие от тория, применение бария в качестве внутреннего стандарта ограничено невысокой чувствительностью его определения методом ИНАА. Только при анализе примерно четвертой части образцов внутренний стандарт барий использовали для определения массовой

доли всех 11 лантаноидов, причем в некоторых случаях только из-за крайне низкого содержания железа <1%. Для остальных образцов применение компаратора бария ограничено первым или первыми двумя измерениями. Содержания Ce, Eu, Tb, Tm и Yb рассчитывали при использовании железа в качестве элемента сравнения. При необходимости недостаток скорости счета ^{59}Fe компенсировали продолжительностью гамма-спектрометрических измерений. В качестве примера на рис. 2 приведен фрагмент гамма-спектра одного из образцов, зарегистрированного планарным ППД через 12 дней “остывания”. Подписаны линии определяемых лантаноидов, кроме La и Lu, не попавших в интервал энергий до 200 кэВ, а также обоих компараторов Ba и Fe.

В небольшой части исследованных проб указанного выше месторождения, отобранных во вмещающих породах, содержания Fe, Ba и Th оказались слишком низкими, чтобы использовать любой из них в качестве элемента сравнения вместе с планарным ППД. Массовую долю РЗЭ в этих пробах определяли компараторным ИНАА с помощью ППД коаксиального типа и с использованием внутреннего стандарта железа (по линии 1099 кэВ).

Анализировали на содержание лантаноидов также пробы горных пород, отобранные на золоторудных и других объектах Республики Казахстан для проведения геохимических исследований. Для этих проб характерны кларковые содержания РЗЭ и тория, массовая доля которого обычно недостаточна для применения гамма-

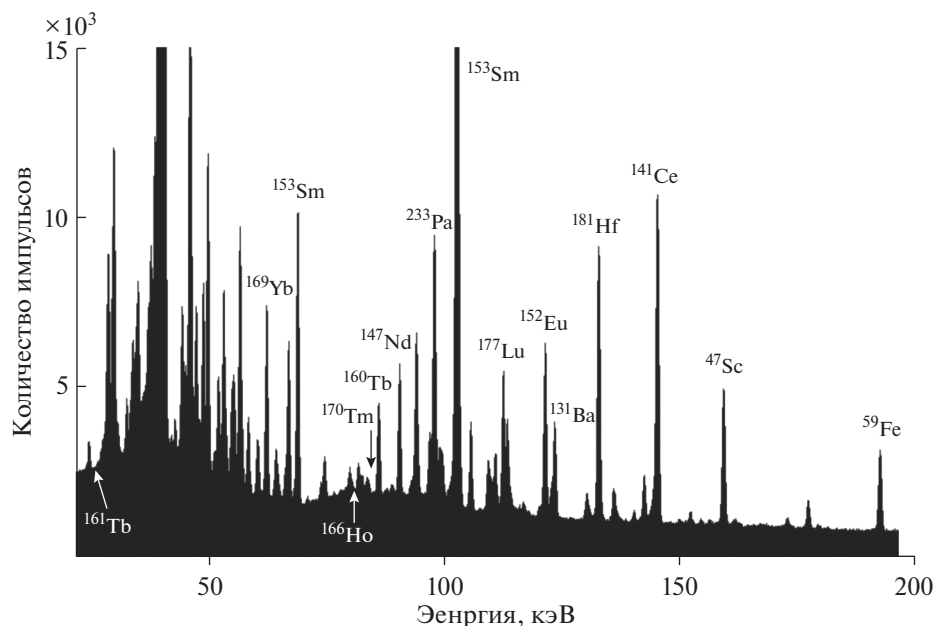


Рис. 2. Фрагмент гамма-спектра образца вмещающих пород редкоземельного месторождения Шок-Карагай, зарегистрированного планарным полупроводниковым детектором через 12 дней после облучения.

спектрометрии в качестве независимого метода его определения. Содержание железа редко превышало 5%; обычно оно составляло 1–3% для наиболее часто встречающихся пород кислого состава. Массовая доля бария варьировала в широких пределах до десятых долей процента и выше (например, в яшме). Барий использовали в качестве внутреннего стандарта для определения 11 лантаноидов при его содержании, превышающем 1000 мкг/г, либо при отношении $c_{Ba}/c_{Fe} > 0.025$. В большинстве случаев элементом сравнения служили железо или его комбинация с барием. Это не влияло на точность и правильность результатов анализа, как отмечено выше при исследовании СО.

Необходимо отметить, что не для всех образцов горных пород удастся применить в ИНАА вместе с ППД планарного типа внутренние компараторы Fe, Ba или Th. Однако в большинстве случаев с учетом полученной независимым методом предварительной информации о содержании этих элементов возможно использовать Fe, Ba или Th в качестве внутреннего стандарта для рутинного определения лантаноидов в геологических образцах компараторным ИНАА с применением планарного ППД.

Данная работа выполнена в рамках Программы целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан (BR05236400).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoffman E.L. Instrumental neutron activation in geoanalysis // J. Geochem. Explor. 1992. V. 44. P. 297.
2. Bulska E., Ruszczyńska A. Analytical techniques for trace element determination // Phys. Sci. Rev. 2017. V. 2. № 5. <https://www.degruyter.com/view/journals/psr/2/5/article-20178002.xml> (25.05.2020).
3. Baccolo G., Clemenza M., Delmonte B., Maffezzoli N. Assessing the geochemical fingerprint of the 2010 Eyjafjallajökull tephra through instrumental neutron activation analysis: A trace element approach // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. V. 306. P. 429.
4. Alnour I.A., Wagiran H., Ibrahim N., Hamzah S., Wee B.S., Elias M.S. Rare earth elements determination and distribution patterns in granite rock samples by using INAA absolute method // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. V. 303. P. 1999.
5. El-Taher A., Abdelhalim M.A.K. Elemental analysis of limestone by instrumental neutron activation analysis // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. V. 299. P. 1949.
6. Mizera J., Řanda Z., Košťák M. Neutron activation analysis in geochemical characterization of Jurassic–Cretaceous sedimentary rocks from the Nordvik Peninsula // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. V. 284. P. 211.
7. Avino P., Manigrasso M., Capannesi G., Rosada A. Classification of an area as metallogenic province: environmental importance and problems // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. V. 303. P. 1967.
8. Stosch H.-G. Neutron activation analysis of the rare earth elements (REE) – with emphasis on geological materials // Phys. Sci. Rev. 2016. V. 1. № 8. <https://www.degruyter.com/view/journals/psr/2016/8/article-201662.xml> (25.05.2020).
9. Damascena K., Amaral R., dos Santos Júnior J., Genezini F., Silva A., Rômulo M. Rare-earth elements in uranium

- deposits in the municipality of Pedra, Pernambuco, Brazil // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. V. 304. P. 1053.
10. *Capannesi G., Rosada A., Manigrasso M., Avino P.* Rare earth elements, thorium and uranium in ores of the North-Latium (Italy) // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2012. V. 291. P. 163.
 11. *El-Taher A.* Rare earth elements content in geological samples from eastern desert, Egypt, determined by instrumental neutron activation analysis // *Appl. Radiat. Isotopes.* 2010. V. 68. № 9. P. 1859.
 12. *Rezaee K., Saion E., Wood A., Abdi M.* Rare earth elements determination and distribution patterns in surface marine sediments of the South China Sea by INAA, Malaysia // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2010. V. 283. P. 823.
 13. *Silachyov I.* Rare earths analysis of rock samples by instrumental neutron activation analysis, internal standard method // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 310. P. 573.
 14. *Krishnan K., Saion E., Mohamed Kamari H., CK Yap., Hamzah M.* Rare earth element (REE) in surface mangrove sediment by instrumental neutron activation analysis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014. V. 301. P. 667.
 15. *Ravisankar R., Manikandan E., Dheenathayalu M., Brahmaji Rao., Seshadreesan N.P., Nair K.G.M.* Determination and distribution of rare earth elements in beach rock samples using instrumental neutron activation analysis (INAA) // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2006. V. 251. P. 496.
 16. *Chappell B.W., Hergt J.M.* The use of known Fe content as a flux monitor in neutron activation analysis // *Chem. Geol.* 1989. V. 78. P. 151.
 17. *Potts P.J., Thorpe O.W., Isaacs M.C., Wright D.W.* High-precision instrumental neutron-activation analysis of geological samples employing simultaneous counting with both planar and coaxial detectors // *Chem. Geol.* 1985. V. 48. P. 145.
 18. *Ebihara M.* Determination of ten lanthanides in chondritic meteorites by radiochemical neutron activation analysis using coaxial and planar type Ge detectors // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1987. V. 111. P. 385.
 19. *Labrecque J.J., Rosales P.A., Mejias G.* Instrumental neutron activation analysis of river sediments from Rio Tigre (Venezuela) employing a planar germanium detector // *Appl. Spectrosc.* 1986. V. 40. P. 1232.
 20. *Kaizer J., Kučera J., Kameník J., Porubčan V., Povinec P.* Determination of elemental content in the Rumanová, Uhrovec, Vel'ké Borové, Košice and Chelyabinsk chondrites by instrumental neutron activation analysis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. V. 311. P. 2085.
 21. *Mizera J., Řanda Z.* Instrumental neutron and photon activation analyses of selected geochemical reference materials // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2010. V. 284. P. 157.
 22. *Araújo M.F., Corredeira C., Gouveia A.* Distribution of the rare earth elements in sediments of the Northwestern Iberian Continental Shelf // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2007. V. 271. P. 255.
 23. *De Corte F.* The standardization of standardless NAA // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2001. V. 248. P. 13.
 24. *Lin X., Henkelmann R.* The internal comparator method // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. V. 379. P. 210.
 25. *Силачѳв И.Ю.* Комплексование инструментального нейтронно-активационного анализа и рентгенофлуоресцентного анализа для определения содержания редкоземельных элементов в геологических образцах // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 7. С. 616. (*Silachyov I.Yu.* Combination of neutron activation analysis with X-ray fluorescence spectrometry for the determination of rare-earth elements in geological samples // *J. Analyt. Chem.* 2020. V. 75. № 7. P. 878.)
 26. *Князев Б.Б., Горлачев И.Д., Березовский Д.А.* Использование результатов РФА в качестве внутреннего стандарта в НАА // *Изв. НАН РК. Сер. физ.-мат.* 2008. Т. 2. С. 73.
 27. *Weng Z., Jowitt S.M., Mudd G.M., Haque N.* A detailed assessment of global rare earth element resources: opportunities and challenges // *Econ. Geol.* 2015. V. 110. P. 1925.
 28. *Колточник С.Н., Сайранбаев Д.С., Чекушина Л.В.* Сравнение спектра нейтронов в реакторе ВВР-К с высокообогащенным и низкообогащенным топливом // *Вестник НЯЦ РК.* 2018. Т. 4. № 76. С. 14.
 29. *Potts P.J.* A handbook of silicate rock analysis. Springer Netherlands, 1987. 633 p.
 30. *Пушкин С.Г., Михайлов В.А.* Компараторный нейтронно-активационный анализ. Изучение атмосферных аэрозолей. Новосибирск: Наука, 1989. 125 с.
 31. K0-News. Nuclear data sub-committee. http://www.kayzero.com/k0naa/k0naaorg/Nuclear_Data_SC/Nuclear_Data_SC.html (25.05.2020).
 32. *Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П., Резников Р.С.* Нейтронно-активационный анализ горных пород на редкие элементы. М.: Недра, 1978. 101 с.
 33. *Shirai N., Hidaka Y., Yamaguchi A., Sekimoto S., Ebihara M., Kojima H.* Neutron activation analysis of iron meteorites // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. V. 303. P. 1375.
 34. *Hubbell J.H., Seltzer S.M.* X-ray mass attenuation coefficients. NIST standard reference database 126. <https://www.nist.gov/pml/x-ray-mass-attenuation-coefficients> (25.05.2020).
 35. *Simonits A., De Corte F., Hoste J.* Zirconium as a multi-isotopic flux ratio monitor and a single comparator in reactor-neutron activation // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1976. V. 31. P. 467.
 36. ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М.: Изд-во ВИМС, 2004. 23 с.
 37. ГОСТ Р 50779.60–2017 (ИСО 13528:2015) Статистические методы. Применение при проверке квалификации посредством межлабораторных испытаний. М.: Стандартинформ, 2017. 82 с. (ISO 13528:2015. Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons. Genève, Switzerland, 2015. 89 p.)
 38. *Омирсериков М.Ш., Юсупова У.Ю., Тогизов К.С., Байсалова А.О., Дюсенаева А.К.* Редкие земли в коре выветривания Шок-Карагайского месторождения (Северный Казахстан) // *Изв. НАН РК. Сер. геол.* 2015. Т. 3. С. 35.