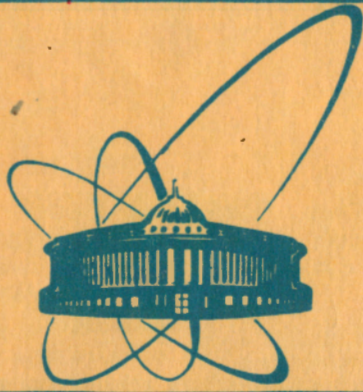


1620/82

5/11-82



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

18-81-819

Н.А.Гундорин, В.М.Назаров, Б.Отгоолой, Л.Урле,
В.П.Чинаева

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ
ВОЛЬФРАМИТОВ
И МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
НАДТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ

1981

ВВЕДЕНИЕ

Знание элементного состава минералов и рудных концентратов позволяет выяснить ряд закономерностей формирования оруднения, повысить эффективность его комплексного использования. В мировом балансе руд редких металлов велик дефицит тантала в связи с непрерывно возрастающей потребностью в нем новых отраслей техники и промышленности. Наряду с традиционной добычей из оловянных концентратов широко ведутся поиски новых возможностей получения тантала. Одна из таких возможностей - использование высокой степени обогащенности танталом некоторых типов вольфрамовых руд и относительно высокой эффективности его извлечения^{1/}. Себестоимость тантала, получаемого попутно в вольфрамовом производстве, в ряде случаев ниже, чем при извлечении его из руд собственно танталовых месторождений. Кроме того, концентрация тантала и геохимически связанного с ним скандия в вольфрамитах может служить критерием для поиска танталовых месторождений^{2/}.

Проведение поиска танталосодержащих месторождений и оценка перспектив использования вольфраморудных районов для добычи тантала имеет важное народно-хозяйственное значение. Аналогично и медно-молибденовые руды могут оказаться дополнительным источником золота и серебра^{3/}.

Для проведения элементного анализа рудных образцов в мировой практике широко используется инструментальный нейтронно-активационный метод. Отличаясь незначительной трудоемкостью, надежностью и высокой чувствительностью, этот метод позволяет с хорошей точностью одновременно определять содержание ряда элементов в образце без его разрушения.

ХАРАКТЕРИСТИКА КАНАЛА ДЛЯ АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Элементный анализ медно-молибденовых концентратов и вольфрамитов некоторых месторождений МНР проводился на ядерном реакторе ИБР-30 Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ^{4/}.

Использовалась методика инструментального активационного анализа. Образцы облучались в трех позициях, показанных на правой вставке рис. 1. Во всех трех случаях образцы располагались между двумя гребенчатыми замедлителями^{5/}. В позицию R образцы доставлялись по каналу пневмопочты, а в позицию 2 и 3

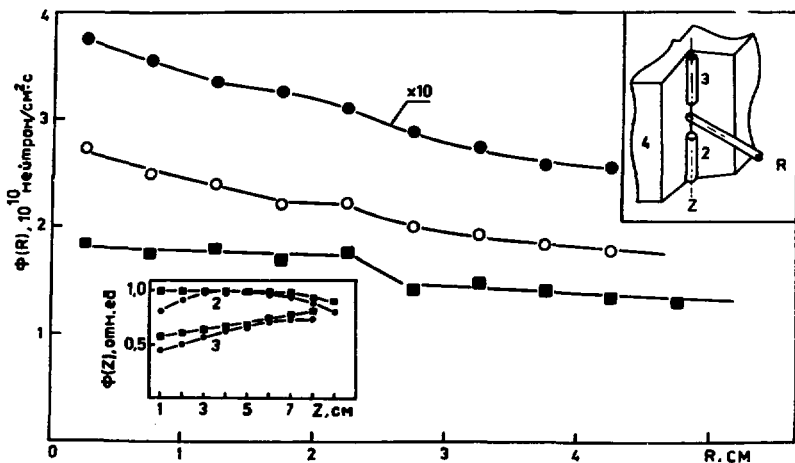


Рис. 1. Распределение плотности потока нейтронов при облучении образца в трех позициях. ● - для надтепловых, ○ - для тепловых, ■ - для быстрых нейтронов.

устанавливались вручную на период работы реактора /5-15 дней/. На рис. 1 представлено распределение плотности потока нейтронов по осям Z и R позиций облучения при наличии в них медно-молибденовых образцов. Измерение плотности потока тепловых, резонансных и быстрых нейтронов проводилось по активационной методике с использованием реакций $^{65}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$, $^{58}\text{Fe}(n, \gamma)^{59}\text{Fe}$ и $^{115}\text{In}(n, n')^{115\text{m}}\text{In}$.

Практически равномерное распределение плотности потока тепловых нейтронов по оси Z позиция 2/ объясняется тем, что к нижней части замедлителя /4/ примыкает массивная плита из свинца и стали, уменьшающая утечку нейтронов из замедлителей.

В отличие от ядерных реакторов на тепловых нейтронах, в замедлителях которых кадмиевое отношение довольно велико /50-60/%, на ИБР-30 оно не превышает 7. Поэтому поток надтепловых нейтронов на единицу мощности реактора для ИБР-30 почти в 10 раз выше, чем для реакторов на тепловых нейтронах. Это обстоятельство определяет относительно высокую чувствительность анализа содержания элементов, имеющих резонансы в сечении активации в надтепловой области энергий нейтронов /Ta, Sc, Au, Sb и др./, при невысокой тепловой мощности реактора и делает возможным снижение уровня фона, вызванного активацией тепловыми нейтронами элементов, входящих в состав матрицы /Cu, Fe, Co, Zn и др./.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА

Для успешного применения инструментального нейтронно-активационного анализа существенное значение имеет правильный выбор ядерной реакции, а также энергии нейтронов. В табл.1 приведены ядерные реакции и соответствующие ядерно-физические константы, которые могут быть использованы для определения в медно-молибденовых концентратах и вольфрамитах Au, Ag, Sb и Ta на фоне сопутствующих элементов. При сравнении значений сечения (n, γ) -реакции на тепловых нейтронах σ с резонансным интегралом $I = \int_{E_{cd}}^{\infty} \sigma(E) dE/E^{1/2}$ видно преимущество использования резонансных нейтронов для определения концентрации Ta в вольфрамитах. При определении содержания золота в медно-молибденовых концентратах с учетом того, что аналитическая линия золота 412 кэВ находится в комптоновской части спектров сопутствующих элементов, преимущество использования надтепловых нейтронов без строгого анализа спектра γ -лучей не очевидно. В этом случае целесообразность применения надтепловых нейтронов становится ясной из рассмотрения эквивалентного неравенства

$$(I B / \sigma B)_{Au} \geq \sum_{i=1}^n I_i B_i / \sum_{i=1}^n \sigma_i B_i .$$

Здесь B_i - функция, зависящая от условий облучения и констант i -того изотопа основной матрицы. Например, для медно-молибденовых концентратов при указанных концентрациях данных элементов в табл.1 неравенство выполняется следующим образом:

$(I B / \sigma B)_{Au}$	$\sum_{i=1}^n I_i B_i / \sum_{i=1}^n \sigma_i B_i$
	$t_{\text{выд}} = 3 \text{ дня}$
	$t_{\text{выд}} = 5 \text{ дней}$
15,7	2,4
	8,8

Из вышеизложенного вытекает, что на реакторе ИБР-30 элементный анализ медно-молибденовых концентратов выгодно проводить с помощью надтепловых нейтронов.

При проведении активационного анализа на надтепловых нейтронах размеры образцов выбираются с учетом эффектов экранировки потока нейтронов. Известно, что для руд редких металлов /кроме золота/ образцы весом /200-400/ мг обладают достаточной представительностью при проведении рядовых количественных анализов^{/8/}. С целью оценки эффекта самоэкранирования в образцах вольфрамита был проведен сравнительный анализ нескольких эта-

Таблица 1

Ядерная реакция	Распространенность стабильного изотопа (%)	Сечение реакции на тепловых нейтронах σ (барн)	1/6		Энергия осколочного резонанса, эВ	Период полураспада	Энергия гамма-кванта, кэВ	Квантовый выход (%)	Содержание элементов в данном концентрате (г/г)	
Вольфрамит										
Сопутствующие элементы	$^{186}\text{W}(n, \gamma)^{187}\text{W}$	38,41	36,84	11,4	18,8	23,9ч	480	21,5		
	$^{58}\text{Fe}(n, \gamma)^{59}\text{Fe}$	0,31	0,857	1,4		45,1дн	686	27,1		
	$^{45}\text{Sc}(n, \gamma)^{46}\text{Sc}$	100	22	0,5	4100	83,9дн	1099 1292	55,5 44,1		
Определяемые элементы	$^{181}\text{Ta}(n, \gamma)^{182}\text{Ta}$	100	21,54	32,5	4,28	115дн	1189 1221 1231	16,3 27,3 11,5		
	Медно-молибденовый концентрат									
	$^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$	100	98,73	15,7	4,9	2,7 дн	412	95,53		
$^{123}\text{Sb}(n, \gamma)^{124}\text{Sb}$	42,75	2,186	54,9	21,6	60,2дн	603	98,3	$7 \cdot 10^{-3}$		
$^{121}\text{Sb}(n, \gamma)^{122}\text{Sb}$	57,25	6,8	20,9	6,24	2,74дн	564	70,9			
$^{109}\text{Ag}(n, \gamma)^{110m}\text{Ag}$	48,65	114,75	12,2	5,2	253дн	658 885	94,2 76,4	10^{-4}		
Сопутствующие элементы	$^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$	23,78	0,51	9,22	480	66 ч	140	89,6	10^{-3}	
	$^{75}\text{As}(n, \gamma)^{76}\text{As}$	100	6,63	9,5	47	26,3ч	559	42,8	$5 \cdot 10^{-5}$	
	$^{63}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$	69,09	4,3	1,3	1980	12,8ч	511	38	0,35	
	$^{64}\text{Zn}(n, \gamma)^{65}\text{Zn}$	48,89	0,73	2,2	2750	245дн	1115	50,6	10^{-3}	
	$^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$	100	37	2,03	132	5,26г	1173 1333	100 100	$2 \cdot 10^{-4}$	
$^{58}\text{Fe}(n, \gamma)^{59}\text{Fe}$	0,31	0,857	1,4		45,1дн	1099 1292	55,5 44,1	0,4		

лонов весом по 200 мг, имеющих матрицу, близкую к матрице исследуемых образцов /содержание W - 80%/ с различным содержанием тантала: от $2 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-8} г. Результат анализа показал

линейную зависимость между площадью пиков S полного поглощения ^{182}Ta для линий /1221,1231/ кэВ/1/ и 1189 кэВ /2// и содержанием тантала P /рис.2/.

Для оценки самоэкранирования в случае медно-молибденовых концентратов было сделано несколько измерений идентичных проб разного веса. На рис.3 показана зависимость площадей фотопиков линий 603 кэВ ^{124}Sb /1/ и 885 кэВ $^{110\text{m}}\text{Ag}$ /2/ от веса образцов G . Отклонение этой зависимости от линейного закона при величине навески более 200-300 мг указывает на наличие самоэкранирования. Для образца весом 1 г этот эффект достигает 17% для сурьмы и 32% для серебра. Если содержание золота не превышает содержания серебра, то можно пренебречь эффектом самоэкранирования и при определении концентрации золота, используя образцы весом не более 200 мг.

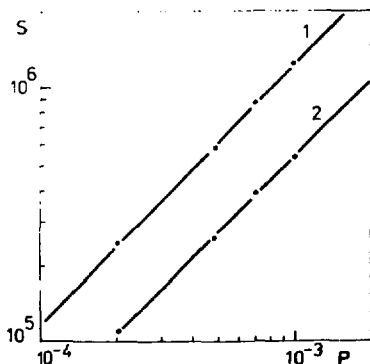


Рис.2. Зависимость площадей пиков полного поглощения от содержания Ta в вольфрамитовых образцах.

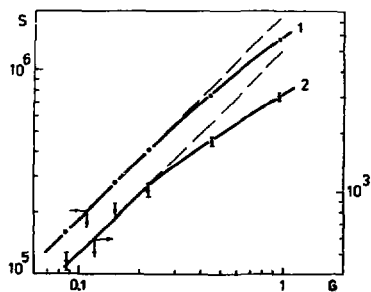


Рис.3. Зависимость площадей пиков полного поглощения Sb и Ag от веса образцов медно-молибденового концентрата.

Время облучения для всех видов образцов - 4-7 суток. После облучения вольфрамитовые образцы выдерживались 10 суток, а медно-молибденовый концентрат - от 3 до 38 суток. Для определения содержания Au, Ta, Sb, Ag использовались эталоны, приготовленные путем растворения металлических фольг. При этом средняя погрешность приготовления эталонов составила 5%.

Измерения гамма-спектров наведенной активности проводились в течение 30-40 минут с помощью Ge(Li) полупроводникового детектора объемом 50 см³ и энергетическим разрешением 3 кэВ по линии 1333 кэВ ^{60}Co .

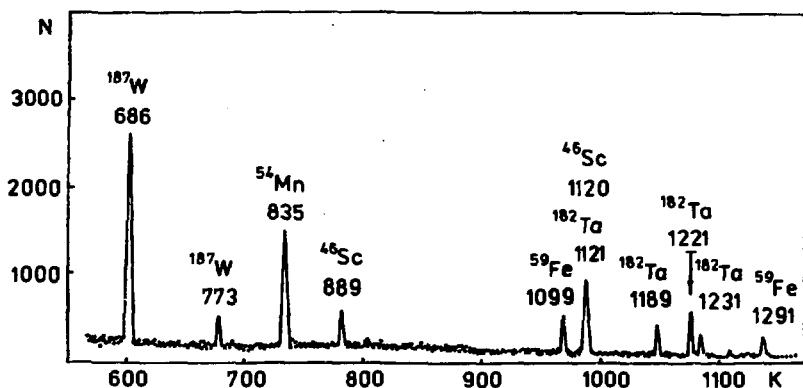


Рис. 4. Спектр гамма-квантов от образца вольфрама с содержанием тантала $3 \cdot 10^{-5}$ г/г.



Рис. 5. Спектр гамма-квантов от образца медно-молибденового концентрата.

На рис. 4 приведен типичный гамма-спектр образца вольфрама с содержанием тантала $3 \cdot 10^{-5}$ г/г. Наряду с фотопиками изотопов ^{187}W видны пики ^{182}Ta и ^{46}Sc , а также ^{59}Fe и ^{54}Mn . Гамма-спектр образца медно-молибденового концентрата представлен на рис. 5. Видно, что фон в районе 412 кэВ определяется комптоновским рассеянием гамма-квантов от изотопов ^{64}Cu , ^{76}As , ^{122}Sb , ^{124}Sb концентрата и $^{116\text{m}}\text{In}$, образующегося при активации индиевых вакуумных уплотнений $\text{Ge}(\text{Li})$ -детектора нейтронами, присутствующими в зале, где проводились измерения. Из-за этого в дальнейшем определение содержания Au проводилось в специальном помещении.

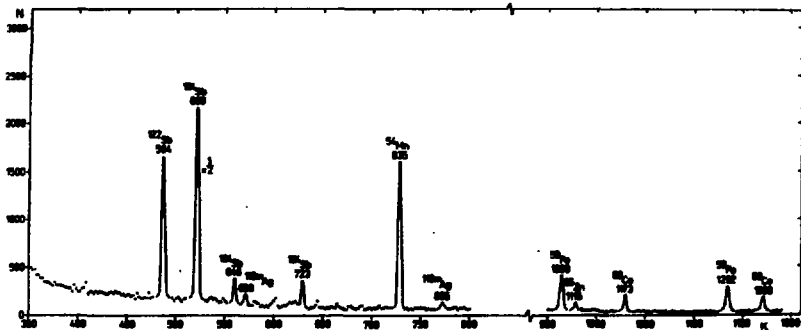


Рис.6. Спектр гамма-квантов от образца медно-молибденового концентрата спустя 16 суток после облучения.

В правой части рис.5 показана область спектра с энергией 412 кэВ для двух идентичных образцов весом 2,6 г, в один из которых добавлено золото $4 \cdot 10^{-7}$ г/г/. Время облучения - 7 суток, выдержки - 5 суток. Видно, что линия 412 кэВ от изотопа ^{198}Au маскируется линией 417 кэВ от изотопа $^{116\text{m}}\text{In}$. При таких условиях чувствительность анализа оказалась не хуже $1,4 \cdot 10^{-7}$ г/г. На этом же рисунке представлена аналогичная часть спектра такого же образца весом 0,5 г с добавлением $8 \cdot 10^{-5}$ г/г золота, который получен при отсутствии нейтронного фона. При таких условиях чувствительность анализа для золота достигает $6 \cdot 10^{-8}$ г/г. Чувствительность определена экспериментально; принималось, что минимальное значение числа импульсов в фотопике должно превышать стандартную ошибку фоновых отсчетов не менее чем в три раза.

Как видно из спектра, приведенного на рис.6, кроме содержания Cu, As и Sb можно также определять содержание Ag, Mn, Fe, Co и Zn спустя 16 суток после облучения. Оценка содержания Co, Zn, Fe и Sc проводилась абсолютным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл.2,3 приведены результаты измерений и усредненные показатели для трех рудных месторождений вольфрамита и медно-молибденового концентрата. Приводимые в таблицах ошибки - статистические. Содержание тантала в исследованных образцах вольфрамита колеблется от $3,3 \cdot 10^{-6}$ до $4,8 \cdot 10^{-3}$ г/г с ошибкой не более 20%. В исследуемых медно-молибденовых концентратах при чувствительности анализа $5 \cdot 10^{-8}$ г/г золото не было обнаружено.

Вольфрамит

№ об-разцов	Месторождение								
	1.			2.			3.		
	Ta 10^{-6} г/г	Sc 10^{-6} г/г	Fe 10^{-2} г/г	Ta 10^{-6} г/г	Sc 10^{-6} г/г	Fe 10^{-2} г/г	Ta 10^{-6} г/г	Sc 10^{-6} г/г	Fe 10^{-2} г/г
1	240 \pm 2,7	*	**	277 \pm 4,6	43,3 \pm 5,2	37,5 \pm 2,2	4835 \pm 107	*	**
2	231 \pm 2,9	*	**	271 \pm 4,1	42 \pm 5,5	37 \pm 2,2	3496 \pm 81	*	**
3	129 \pm 4	103 \pm 7,8	10,7 \pm 1,8	260 \pm 5	44 \pm 6	36,8 \pm 2,3	2210 \pm 53	*	30,6 \pm 9
4	109 \pm 2,5	636 \pm 20,6	27 \pm 1,6	27 \pm 1,3	184 \pm 13	29 \pm 2,4	529 \pm 13	*	24 \pm 3
5	103 \pm 2,7	62 \pm 4,7	13,2 \pm 1,3	26,5 \pm 1,3	179 \pm 12	28 \pm 2,3	31 \pm 2,1	42 \pm 5,6	23 \pm 2,6
6	103 \pm 2,6	64 \pm 4,4	13 \pm 1,1	25 \pm 1,3	*	**	29 \pm 2,1	70 \pm 8,4	19 \pm 2,5
7	30 \pm 1,3	78 \pm 6	**	8,4 \pm 0,7	68 \pm 15	25 \pm 6			
8	30 \pm 1,4	73 \pm 5,8	18,2 \pm 1,5	8,1 \pm 1,1	*	**			
9	12,3 \pm 0,9	310 \pm 47	29 \pm 4	7,5 \pm 0,8	70,5 \pm 14,2	25,3 \pm 5,1			
10	12 \pm 1,1	317 \pm 44	27,8 \pm 4,1	7,2 \pm 0,8	73 \pm 15	22,1 \pm 6			
11	11,5 \pm 0,75	54 \pm 7	15 \pm 2	7,1 \pm 0,4	*	**			
12	11,5 \pm 0,9	58 \pm 7	14,4 \pm 1,8	7 \pm 1	*	**			
13	9,1 \pm 0,81	*	**	6,9 \pm 0,5	*	**			
14	9 \pm 0,9	*	**	6,8 \pm 0,4	28 \pm 5	12,8 \pm 1,9			
15	8 \pm 0,96	*	**	6,7 \pm 0,7	31 \pm 4	14 \pm 1,8			
16	3,3 \pm 0,68	*	**	6,7 \pm 0,4	29 \pm 5	12,6 \pm 1,9			

(50 \pm 10)/ 10^9

* - след на уровне чувствительности Sc /1,4 \cdot 10 $^{-7}$ г/г/;

** - след на уровне чувствительности Fe /2,4 \cdot 10 $^{-4}$ г/г/.

Медно-молибденовый концентрат

Ag 10^{-4} г/г	Sb 10^{-3} г/г	Zn 10^{-3} г/г	Co 10^{-4} г/г
1,027 \pm 0,04	8,18 \pm 0,54	1,3 \pm 0,12	2,2 \pm 0,07

ВЫВОДЫ

Применение надкадмиевых нейтронов для элементного анализа вольфрамитовых руд позволило определить концентрацию Ta и Sc на уровне 10^{-6} г/г с ошибкой не более 20%, оценить верхнюю границу содержания золота $/5 \cdot 10^{-8}$ г/г/, провести оценку содержания Ag, Sb, Co и Zn в медно-молибденовых концентратах. Значительный разброс содержания определяемых элементов/табл.2/ указывает на целесообразность дифференцированного подхода к переработке вольфрамитовых руд. Сравнение с результатом анализа вольфрамитов методом распределительной хроматографии /9/ показывает существенно более высокую точность нейтронно-активационного метода.

Полученные результаты демонстрируют эффективность использования надтепловых нейтронов для элементного анализа вольфрамитов и медно-молибденовых концентратов. При этом возможно применение и менее интенсивных источников нейтронов, таких, как микротрон /10/, в случае более крупных образцов.

В заключение авторы выражают благодарность А.М.Говорову за интерес к работе, Ш.Гэрбишу и Х.Долхсурену за помощь и поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Четырбоцкая И.И. Вольфрамит как индикатор и новый источник танталового сырья. "Недра", М., 1972.
2. Быховский Л.З. Возможность комплексного использования вольфрамитовых концентратов. В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Изд-во ЛГУ, Л., 1967.
3. Выропаев В.Я. и др. ОИЯИ, 13-8604, Дубна, 1975.
4. Голиков В.В. и др. ОИЯИ, 3-5736, Дубна, 1971.
5. Гундорин Н.А., Назаров В.М. ОИЯИ, P3-80-721, Дубна, 1980.
6. Hawkesworth M.R. Neutron Radiography. Equipment and Methods. Atomic Energy Review, 1969, vol.15, No.2, Vienna, 1977.

7. Nuclear Data in Science and Technology. Proc. of a Symposium. Paris, 1973, IAEA, Vienna, 1973, vol.11.
8. Зайцев Е.И. и др. Нейтронно-активационный анализ горных пород на редкие элементы. "Недра", М., 1978.
9. Иванова Г.Ф., Максимюк И.Е. Геология рудных месторождений, 1972, №2, с.71.
10. Базаркина Т.В. и др. ОИЯИ, 18-12629, Дубна, 1979.

Рукопись поступила в издательский отдел
23 декабря 1981 года.