

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-4-19-30>

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРАТЕГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГРАФИТИСТЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ МЕТОДОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА С КАЛИФОРНИЕВЫМ ИСТОЧНИКОМ

© Сергей Игоревич Иванников<sup>1\*</sup>, Владимир Викторович Иванов<sup>2</sup>,  
Никита Сергеевич Маркин<sup>1</sup>, Алексей Валерьевич Руслан<sup>2</sup>,  
Лариса Алексеевна Земскова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159; \*e-mail: fyajkfqn@mail.ru

<sup>2</sup> Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159; e-mail: d159327@yandex.ru

*Статья поступила 18 декабря 2023 г. Поступила после доработки 20 января 2024 г.  
Принята к публикации 25 января 2024 г.*

Методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) с использованием оригинальной установки с радионуклидным источником нейтронов на основе <sup>252</sup>Cf определены Au, Sc, La, Sm, Eu и Dy на уровне, сопоставимом с их кларковыми содержаниями, в графитоносных породах юга Дальнего Востока. Ключевым преимуществом ИНАА при анализе труднорастворимых углеродсодержащих материалов является неdestructивный характер метода. Предлагаемый методический подход позволяет обойтись без сложной процедуры разложения образца, отделения аналита и связанных с этим проблем (загрязнение и потери). Показано отсутствие значимого влияния содержащегося в образцах углерода на результаты ИНАА при внесении в зону активации до 300 см<sup>3</sup> вещества с содержанием не менее 87 % масс. углерода. Для определяемых элементов рассчитан предел обнаружения: подтверждена возможность определения Sc, La, Sm, Eu, Dy в природных высокоуглеродистых объектах содержания на уровне ниже кларка. Не выявлено значимой зависимости результатов ИНАА от плотности и крупности исследуемых образцов. Сравнение результатов определения стратегически важных металлов в графитоносных метаморфических породах юга Дальнего Востока для двух различных вариантов ИНАА (реакторного и с радионуклидным источником <sup>252</sup>Cf) показало, что данные, полученные нами с калифорниевым источником для большинства определяемых элементов хорошо согласуются с результатами, которые были получены ранее с использованием реактора ВВР-М в Петербургском институте ядерной физики им. Б. П. Константинова. При этом возможность облучения образцов объемом 50 – 100 см<sup>3</sup> обеспечивает высокую представительность пробы при активации изотопом <sup>252</sup>Cf. Метод ИНАА с радионуклидным источником <sup>252</sup>Cf пригоден для анализа углеродсодержащих материалов на содержание микроэлементов, определение которых затруднено вследствие сложной пробоподготовки и необходимости отделения аналита.

**Ключевые слова:** инструментальный нейтронно-активационный анализ; радионуклидный источник нейтронов; стратегически важные металлы; графитистые породы.

## DETERMINATION OF STRATEGIC METALS IN GRAPHITIC FORMATIONS BY THE METHODS OF NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS WITH A CALIFORNIUM SOURCE

© Sergei I. Ivannikov,<sup>1\*</sup> Vladimir V. Ivanov,<sup>2</sup> Nikita S. Markin,<sup>1</sup>  
Alexey V. Ruslan,<sup>2</sup> Larisa A. Zemskova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Chemistry Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences, 159, 100-letya Vladivostoka prosp., Vladivostok, 690022, Russia; \*e-mail: fyajkfqn@mail.ru

<sup>2</sup> Far East Geological Institute Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences; 159, 100-letya Vladivostoka prosp., Vladivostok, 690022, Russia; e-mail: d159327@yandex.ru

*Received December 18, 2023. Revised January 20, 2024. Accepted January 25, 2024.*

The content of a number of strategic metals (Au, Sc, La, Sm, Eu, Dy) at the level comparable to their average contents in graphite-bearing rocks of the south of the Russian Far East was determined by the method of instrumental neutron activation analysis (INAA) on an original device with a radionuclide neutron

source based on  $^{252}\text{Cf}$ . A key advantage of INAA in analysis of difficult-to-dissolve carbon-containing materials is a non-destructive character of the method. The proposed methodological approach avoids the complex procedure of sample decomposition, analyte separation and associated problems (dissolution, contamination and losses). It is shown that there is no significant influence of carbon contained in the sample on the INAA results when up to  $300\text{ cm}^3$  of sample containing at least 87 %wt. of carbon are introduced into the activation zone. The detection limit of the method was calculated for a number of the determined elements. The possibility of determining the content of Sc, La, Sm, Eu, and Dy in natural high-carbon objects below the Clarke level was confirmed. The absence of any significant dependence of the INAA results on the density and coarseness of the studied samples was revealed. The results of determining strategic metals in graphite-bearing metamorphic rocks of the south of the Russian Far East were compared for two different INAA options (reactor and with  $^{252}\text{Cf}$  radionuclide source). The comparison showed that data obtained at the device with the radionuclide source  $^{252}\text{Cf}$  for most of the elements under study match the results obtained earlier on a WWR-M reactor at the St. Petersburg Institute of Nuclear Physics named after B. P. Konstantinov. At the same time, the possibility to irradiate samples of  $50 - 100\text{ cm}^3$  ensures high representativeness of the sample when activated with the  $^{252}\text{Cf}$  isotope. The INAA method with radionuclide source  $^{252}\text{Cf}$  is suitable for the analysis of carbon-containing materials for trace elements, the determination of which is difficult due to complex sample preparation, analyte separation and other related problems.

**Keywords:** instrumental neutron activation analysis; radionuclide neutron source; strategic metals; graphite rocks.

## Введение

Стратегически важные элементы, включая золото, платиноиды, редкоземельные и другие ценные металлы, незаменимы для развития современных технологий. Оценка их содержания в техногенном и природном минеральном сырье является актуальной задачей и определяет принятие решений о вовлечении подобного сырья в промышленную переработку [1 – 3].

По мере исчерпания богатых месторождений приходится осваивать бедные руды и техногенные месторождения упомянутых выше металлов. Их экономически выгодными перспективными источниками могут стать углеродистые образования — угли, сланцы, торф, нефти и отходы от их сжигания и переработки. В составе твердых горючих ископаемых присутствует широкий круг микроэлементов, запасы которых нередко превосходят или соизмеримы с их содержаниями в минеральном сырье традиционных типов [3 – 6]. Так, содержания Sc, Ga, Ge, Rb, Sr, Cu, Ag, Se, Te, Sb и ряда других элементов в некоторых углях и особенно в продуктах их сжигания вполне сопоставимы с их содержанием в рудах эндогенных типов [7].

Инструментальные методы анализа, используемые для определения стратегически важных металлов, относятся к двум группам: без перевода элемента в раствор (в том числе, не разрушающие образец) и с переводом аналита в раствор при предварительной химической пробоподготовке [4]. Однако определение металлов в высокоуглеродистых образованиях методами, предполагающими предварительное разложение образца, сопряжено с рядом проблем [8, 9]. Это особенно актуально для проб, содержащих графит, известный своей стойкостью к химическим реакциям. При этом ключевую роль играет не столько выбор метода анализа, сколько правильная про-

боподготовка. Так, к недостаточной достоверности результатов анализа может приводить высокотемпературная обработка образца в ходе пробоподготовки даже при относительно низких температурах ( $300 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ ) из-за высокой летучести соединений ряда металлов (в виде карбониллов) [10].

Наряду с целым рядом преимуществ атомно-эмиссионный и масс-спектрометрический методы анализа с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС и ИСП-МС) имеют серьезное ограничение — необходимость перевода образца в раствор. Это зачастую приводит к удорожанию анализа, что требует дополнительных финансовых вложений в персонал и инфраструктуру лаборатории [11]. Кроме того, любая дополнительная стадия анализа, в том числе концентрирование, несет в себе опасность неконтролируемых потерь микроэлементов и, наоборот, внесения их извне с реактивами, посудой и воздухом лабораторных помещений. Сказанное справедливо для большинства деструктивных методов анализа, кроме инструментальных, включая нейтронно-активационные [12].

Нейтронно-активационный анализ (ИНАА) потенциально является одним из наиболее чувствительных и точных методов определения многих элементов. Исключительно высокая чувствительность НАА (предел обнаружения Au —  $10^{-11} - 10^{-12}\text{ г/т}$ ) позволяет определять золото в разнообразных объектах (горных породах, минералах, природной и техногенной водах и т.п.) [13, 14]. В настоящее время ИНАА — один из наиболее высокочувствительных и точных методов определения микроколичеств элементов-примесей в различных материалах [15]. Его используют для контроля загрязненности объектов окружающей среды [16], анализа горных пород и минерального сырья [17], для изучения харак-

тера распределения редкоземельных элементов при геохимических и геологических исследованиях [18 – 20], определения следовых содержаний ряда элементов в углях и продуктах их сжигания [21 – 23], оценки металлоносности графитосодержащих горных пород [24].

Необходимость определения редкоземельных и благородных металлов в нетрадиционных источниках углеродсодержащего и прежде всего высокоуглеродистого минерального сырья (торф, угли, черные сланцы и особенно — графитоносные метаморфические горные породы) заставляет искать нестандартные подходы к пробоподготовке — химическому разложению, проведению выщелачивания, концентрированию и т.п. Наличие кристаллического углерода обуславливает исключительную устойчивость проб к внешним воздействиям (обжиг, окисление, кислотное разложение), что создает трудности при определении валового содержания обычными методами и создании технологий обогащения и переработки таких пород.

Определение микроэлементов в полиминеральных объектах таких типов приходится проводить на фоне присутствия в них широкого круга матричных элементов (Si, Al, Ca, Na, Fe, S и др.), входящих в породообразующие и акцессорные минералы различных классов (силикаты, алюмосиликаты, оксиды, карбонаты, сульфиды и т.д.).

Эффективность метода ИНАА зависит от ядерно-физических характеристик определяемого элемента. Наиболее велика чувствительность метода при определении элементов с высокими значениями сечений активации тепловыми и резонансными нейтронами (Mn, Co, As, In, Ir, Au, PЗЭ и др.).

Обычно в качестве источника нейтронов для метода ИНАА используют ядерные реакторы различных типов, отличающиеся высокой интенсивностью потока нейтронов ( $10^{11} - 10^{14}$  нейтр/(см<sup>2</sup> · с)) [25]. Однако для решения многих задач достаточно мощных радионуклидных источников нейтронов, например, <sup>252</sup>Cf. Источники данного типа характеризуются меньшим значением потока нейтронов ( $10^6 - 10^{10}$  нейтр/(см<sup>2</sup> · с)), но отличаются низкой интенсивностью сопровождающего  $\gamma$ -излучения, малыми размерами, существенно меньшей ценой и сниженными требованиями к радиационной безопасности. Период полураспада <sup>252</sup>Cf составляет 2,65 года, эмиссия нейтронов обусловлена спонтанным делением ядер и составляет  $2,34 \cdot 10^9$  нейтр/с на 1 мг калифорния [16]. Такой вариант ИНАА с активацией радионуклидным источником <sup>252</sup>Cf реализован, например, в Национальном университете Узбекистана (г. Ташкент, Республика Узбекистан) [26].

При проведении ИНАА объектов сложного вещественного состава погрешность измерений вызвана действием большого числа факторов, которые могут быть объединены в две группы. Первая — методические погрешности, связанные с геометрией потока нейтронов, неоднородным распределением микрокомпонентов по объему образца и геометрией образца. Вторая — факторы, связанные с особенностями самих образцов: активное поглощение или рассеивание нейтронного потока матричными элементами, протекание конкурирующих ядерных реакций, самопоглощение гамма-излучения при измерении наведенной активности, сложности при построении градуировочной зависимости и т.п. [13]. Изучение высокоуглеродистых горных пород, в которых содержание углерода составляет 10 – 30 % и более, сталкивается с многогранной проблемой. Учет этих факторов необходим для получения достоверных результатов ИНАА.

Цель работы — оценить возможность и достоверность определения ряда стратегически важных металлов (Sc, La, Sm, Eu, Dy, Au) в графитистых кристаллических образованиях методом ИНАА с использованием установки с радионуклидным источником <sup>252</sup>Cf.

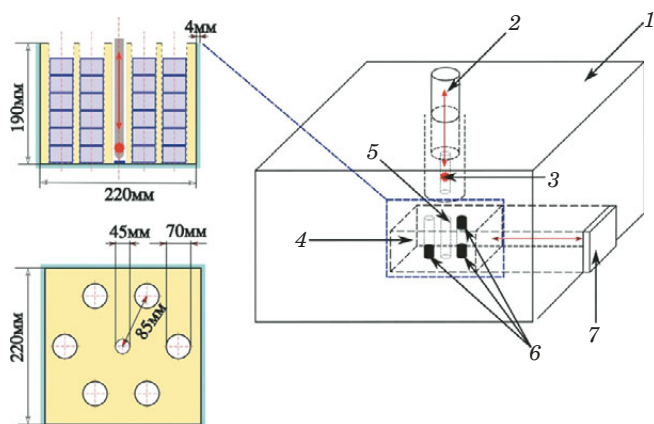
### Экспериментальная часть

Исследованы углеродистые горные породы с переменным содержанием чешуйчатого графита (1,0 – 1,5 %), распределение которого подчеркивает слоистое сложение пород. Из этих кристаллически зернистых метаморфитов в данном исследовании использовали: слабо окварцованный кварц-серицит-графитовый сланец (образец БМ-23), графитистый кристаллосланец (образец АР-24), биотит-графитовый гнейс (образец АР-22/3) и графитизированный кальцифир (образец АР-22/4).

Образцы были отобраны из различных свит Бурейского и главным образом, Лесозаводского графитоносного районов Ханкайского массива. В перечисленных образцах методом атомно-абсорбционной спектроскопии было установлено неравномерное распределение благородных металлов в широком диапазоне содержаний (г/т): Au — от 0,01 – 0,1 до 5, Ag — от 0,1 – 1 до 10, сумма элементов платиновой группы — 0,13 – 0,5. При этом в исследованных породах встречаются минеральные зерна, имеющие в составе Pt, Au и Ag.

Дубликаты образцов метаморфитов были проанализированы ранее методом ИНАА с использованием реактора ВВР-М в Петербургском институте ядерной физики им. Б. П. Константинова (ПИЯФ).

В целях изучения влияния крупности материала на результаты ИНАА три образца ме-



**Рис. 1.** Блок нейтронной активации: 1 — радиационная защита; 2 — подвижный шток с нейтронным источником; 3 — радионуклидный источник  $^{252}\text{Cf}$ ; 4 — блок-замедлитель из оргстекла с активационными каналами; 5 — центральный канал для источника  $^{252}\text{Cf}$ ; 6 — образцы в активационных каналах; 7 — блок автоматической загрузки/выгрузки образцов

**Fig. 1.** Neutron activation device: 1 — radiation shielding; 2 — movable rod with neutron source; 3 — radionuclide source  $^{252}\text{Cf}$ ; 4 — Plexiglas moderator block with activation channels; 5 — central channel for  $^{252}\text{Cf}$  source; 6 — samples in activation channels; 7 — automatic sample loading/unloading unit

таморфитов анализировали в трех вариантах: плоской пластины ( $46 \times 30 \times 5$ ,  $50 \times 25 \times 5$  и  $28 \times 24 \times 5$  мм), раздробленного материала (песчаная фракция,  $0,63 - 2,0$  мм) и истертого материала (алевритовая фракция, меньше  $0,63$  мм).

Многоэлементный ИНАА проводили с использованием изготовленной в Институте химии ДВО РАН установки оригинальной конструкции [27] на базе радионуклидного источника нейтронов  $^{252}\text{Cf}$  (тип НК252М11; АО «ГНЦ НИИАР», Россия) (рис. 1). Облучение и измерение наведенной активности образцов проводили в пластиковых цилиндрических кюветах объемом  $50 \text{ см}^3$  ( $d = 7,0$  см,  $h = 2,5$  см).

Для получения наведенной активности определяемых элементов использовали ядерные реакции радиационного захвата нейтронов (табл. 1). Определяемые элементы характеризуются высоким сечением захвата тепловых ( $\sigma_{\text{th}}$ ) и резонансных ( $I_x$ ) нейтронов, что делает возможным эффективное определение не только при облучении образцов в ядерном реакторе, но и при активации радионуклидным источником нейтронов.

Наведенную активность образцов измеряли с использованием гамма-спектрометрического комплекса на основе коаксиального HPGe детектора GC2018 (Canberra, США) с разрешением  $2,0$  кэВ и относительной эффективностью регистрации  $20\%$  по гамма-линии  $1332$  кэВ радионуклида  $^{60}\text{Co}$ . Градуировку гамма-спектрометра проводили с использованием закрытых эталонных точечных источников гамма-излучения типа ОСГИ-3-2 ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ). Набор гамма-спектров осуществляли с помощью лицензионной программы eSBS v. 1.5.9.3 («Грин Стар», Россия). Результаты измерений обрабатывали с помощью лицензионной программы «Гамма-анализатор для ППД» («Грин Стар», Россия), использующей метод разложения пиков полного поглощения по линиям изотопов, включенных в библиотеку идентификации. Описание пиков проводится методом линеаризации гауссовой кривой с последующей коррекцией полученной прямой методом наименьших квадратов с использованием критерия  $\chi^2$ . Для проведения измерений кюветы с образцами помещали непосредственно на колпак детектора, на расстоянии  $3$  см от которого измеряли  $\gamma$ -излучение ОСГИ. Мертвое время при проведении измерений не превышало  $5\%$ .

Нейтронно-активационный анализ проводили при следующих условиях: плотность потока нейтронов —  $5 \cdot 10^8$  нейтр/( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ); время облучения —  $7$  суток; масса образцов — от  $1,0$  до  $130$  г.

**Таблица 1.** Ядерно-физические константы определяемых элементов [28]

**Table 1.** Nuclear-physical constants of the determined elements [28]

Элемент	Ядерная реакция	$\sigma_{\text{th}}$ , барн	$I_x$ , барн	$T_{1/2}$ , ч	$E_\gamma$ , кэВ	$\eta$ , %
Sc	$^{45}\text{Sc} (n, \gamma) ^{46}\text{Sc}$	$26,3 \pm 0,6$	$11,3 \pm 0,1$	2011	889,3	99,98
La	$^{139}\text{La} (n, \gamma) ^{140}\text{La}$	$9,4 \pm 0,8$	$11,6 \pm 0,1$	40,3	487,0 815,8	45,50 23,27
Sm	$^{152}\text{Sm} (n, \gamma) ^{153}\text{Sm}$	$202 \pm 4$	$2909 \pm 4$	46,5	103,2	29,80
Eu*	$^{151}\text{Eu} (n, \gamma) ^{152\text{m}}\text{Eu}$	$3222 \pm 1$	$3866 \pm 2$	9,31	121,8 841,6 963,4	7,00 14,18 11,67
Dy	$^{164}\text{Dy} (n, \gamma) ^{165}\text{Dy}$	$2727 \pm 10$	$518 \pm 2$	2,33	94,7	3,58
Au	$^{197}\text{Au} (n, \gamma) ^{198}\text{Au}$	$98,7 \pm 0,1$	$1550 \pm 2$	64,8	411,8	95,58

\*  $^{152\text{m}}\text{Eu}$  дает большую наведенную активность по сравнению с  $^{152}\text{Eu}$ , при активации на установке ИНАА длительностью до 2 месяцев.

Масса стандартного образца составляла 75 г, объем — 50 см<sup>3</sup>. Каждое измерение проводили дважды. При первом измерении определяли короткоживущие нуклиды (<sup>165</sup>Du и <sup>152m</sup>Eu). Измерение проводили через 300 с после завершения активации в течение 1800 с. При втором измерении определяли радионуклиды с периодом полураспада сутки и более. Измерение проводили через 24 ч после завершения активации в течение 7200 с.

Содержание элементов рассчитывали путем сравнения результатов облучения стандартных и исследуемых образцов по формуле:

$$C_x = C_s \frac{(I_N)_x}{(I_N)_s} K_\phi, \quad (1)$$

где индексы  $x$  и  $s$  соответствуют анализируемому и стандартному образцу;  $C$  — содержание аналита в образце, г/г;  $I_N$  — нормированная площадь пика полного поглощения (ППП) с энергией  $E$  для активированного радионуклида с учетом различий во времени активации, выдержки и измерения, имп/с;  $K_\phi = (\Phi_{th})_s / (\Phi_{th})_x$  — коэффициент коррекции, учитывающий отношение плотности потока тепловых нейтронов в позиции активации стандартного образца  $(\Phi_{th})_s$ , барн, к плотности потока в позиции активации анализируемого образца  $(\Phi_{th})_x$ , барн.

Нормированную площадь ППП для гамма-линий активированного радионуклида с учетом различий во времени активации, выдержки и измерения рассчитывали по формуле:

$$I_N = I_{изм} / (K_a K_c K_m), \quad (2)$$

где  $I_{изм}$  — измеренная площадь ППП с энергией  $E$ , имп/с;  $K_a = 1 - \exp(-\lambda t_{акт})$  — коэффициент активации;  $\lambda$  — постоянная распада радионуклида, с<sup>-1</sup>;  $t_{акт}$  — время активации, с;  $K_c = \exp(-\lambda t_{ост})$  — коэффициент остывания,  $t_{ост}$  — время выдержки образца перед измерением, с;  $K_m = (1 - \exp(-\lambda t_{изм})) / \lambda t_{изм}$  — коэффициент измерения,  $t_{изм}$  — время измерения наведенной активности, с.

Чувствительность метода ИНАА определяли для следующих условий измерения: объем образца — 50 см<sup>3</sup>; масса образца — 75 г; время облучения — 7 суток; время выдержки — 0,5 ч для <sup>165</sup>Du и <sup>152m</sup>Eu и 24 ч для остальных нуклидов; время измерения — 2 ч. Для расчета предела обнаружения ( $C_{min}$ ) использовали формулу [29]:

$$C_{min} = \frac{3\sqrt{I_{фон}}}{I_0} C_0, \quad (3)$$

где  $I_{фон}$  — площадь фонового (комптоновского) сигнала под ППП, имп/с;  $I_0$  — значение аналитического сигнала в имп/с градуировочного образца с концентрацией  $C_0$  в г/г.

Неоднородность потока нейтронов в активационном канале определяли путем внесения известного содержания La в пробы из алюмосиликатного песка объемом 50 см<sup>3</sup>. Раствор La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (хч) в азотной кислоте вносили посредством пропитки в соотношении Т:Ж = 1:1, доводя массу La в пробе до 4,0 мг. После перемешивания до однородного состояния пробы высушивали до постоянной массы при температуре 30 °С. Исходное содержание La в образцах недожога угля учитывали с помощью предварительной активации. Активацию образцов проводили в двух диаметрально противоположных каналах «А» и «Г» в шести позициях по высоте (см. рис. 1). Все измерения проводили параллельно для двух серий образцов в одних и тех же условиях, полученные результаты усредняли.

Плотность потока тепловых нейтронов в зоне активации рассчитывали в соответствии с формулой [30]:

$$\Phi_{th} = \frac{I_N M}{\sigma_{th} \varepsilon \eta \gamma N_A m_x}, \quad (4)$$

где  $\Phi_{th}$  — плотность потока тепловых нейтронов, нейтр/(см<sup>2</sup> · с);  $M$  — молярная масса элемента-индикатора, г/моль;  $\sigma_{th}$  — сечение захвата тепловых нейтронов, барн;  $\varepsilon$  — эффективность регистрации детектора, %;  $\eta$  — квантовый выход излучения, %;  $\gamma$  — относительная распространенность изотопа индикатора, %;  $m_x$  — масса элемента-индикатора в образце, г.

Для построения градуировочных зависимостей использовали сертифицированные стандартные образцы минерального сырья OREAS (Ore Research & Exploration Pty Ltd, Австралия) (табл. 2). Образцы 100а, 102а, 147 и 148 являются комплексными редкоземельными рудами.

Дополнительную верификацию результатов измерений проводили с использованием углеродсодержащих стандартных образцов минерального сырья, предоставленных Институтом геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН: черные сланцы (СЧС-1 и СЛг-1), зола бурого угля КАТЭ-Ка (ЗУК-1), зола угля уноса (ЗУК-2), зола бурого угля Азея (ЗУА-1). Содержание углерода в стандартных образцах составляло от 1,3 до 5,3 %.

Влияние углерода, содержащегося в матрице высокоуглеродистых проб, на результаты ИНАА исследовали путем внесения известного содержания Sc в пробу недожога угля объемом 50 см<sup>3</sup> с содержанием углерода до 87 %. Недожог был получен при фракционировании золы угля. Раствор Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ч) в азотной кислоте заданной концентрации вносили в пробы посредством пропитки с соотношением Т:Ж = 1:1. После гомогенизации перемешиванием пробы высушивали до постоянной массы при температуре 30 °С. Образцы для анализа подвергали активации и сравнивали

**Таблица 2.** Содержание определяемых элементов в стандартных образцах минерального сырья OREAS, г/т**Table 2.** Content of determined elements in certified reference materials of OREAS mineral raw materials, ppm

Номер образца	Тип руды	Sc	La	Sm	Eu	Dy	Au
45	Латеритовая	57,0 ± 6,0	12,4 ± 0,9	2,5 ± 0,2	0,65 ± 0,08	2,42 ± 0,18	0,041 ± 0,002
100a	Ураноносная	—	260 ± 13	23,6 ± 0,7	3,71 ± 0,36	23,2 ± 0,9	—
102a	Ураноносная	—	323 ± 16	24,7 ± 1,3	3,89 ± 0,35	18,1 ± 1,0	—
147	Пегматитовая Li-Nb-Sn	10,7 ± 0,8	663 ± 47	48,7 ± 1,5	10,4 ± 0,8	9,2 ± 1,1	0,172 ± 0,010
148	Пегматитовая Li-Nb-Sn	8,2 ± 0,6	446 ± 28	34,2 ± 0,9	7,54 ± 0,46	6,66 ± 0,93	0,098 ± 0,009
197	Co-Ni-Sc латерит	205 ± 6	7,55 ± 0,57	3,1 ± 0,3	—	—	—
198	Co-Ni-Sc латерит	591 ± 11	8,4 ± 1,0	3,7 ± 0,2	—	2,69 ± 0,15	—
252b	Оксидная золотая	16,4 ± 1,2	48,7 ± 2,6	8,2 ± 0,4	1,98 ± 0,14	4,87 ± 0,17	0,837 ± 0,028
460	Карбонатитовая P3Э-Nb	27,9 ± 1,2	1369 ± 75	107 ± 3	22,7 ± 0,9	19,8 ± 0,8	—
463	Карбонатитовая P3Э-Nb	66,0 ± 4,3	4966 ± 139	538 ± 11	115 ± 4	70,0 ± 3,3	—

**Таблица 3.** Распределение потока тепловых нейтронов в активационной зоне, полученное с помощью активации лантансодержащих индикаторов**Table 3.** Thermal neutron flux distribution in the activation zone obtained by activation of lanthanum-containing indicators

Позиция	$\Phi_{th}, 10^8$ нейтр/с	Позиция	$\Phi_{th}, 10^8$ нейтр/с	$\Phi_{th}$ среднее, $10^8$ нейтр/с
A6	1,03 ± 0,09	G6	0,99 ± 0,08	1,01 ± 0,08
A5	1,68 ± 0,15	G5	1,54 ± 0,13	1,61 ± 0,14
A4	1,94 ± 0,15	G4	1,82 ± 0,17	1,88 ± 0,16
A3	2,30 ± 0,18	G3	2,22 ± 0,19	2,26 ± 0,19
A2	2,37 ± 0,19	G2	2,23 ± 0,18	2,30 ± 0,19
A1	2,12 ± 0,18	G1	2,14 ± 0,19	2,13 ± 0,18

внесенное количество Sc с результатами ИНАА, основанными на градуировке по безуглеродным образцам OREAS. Исходное содержание Sc в образцах недожога угля учитывали с помощью предварительной активации.

### Обсуждение результатов

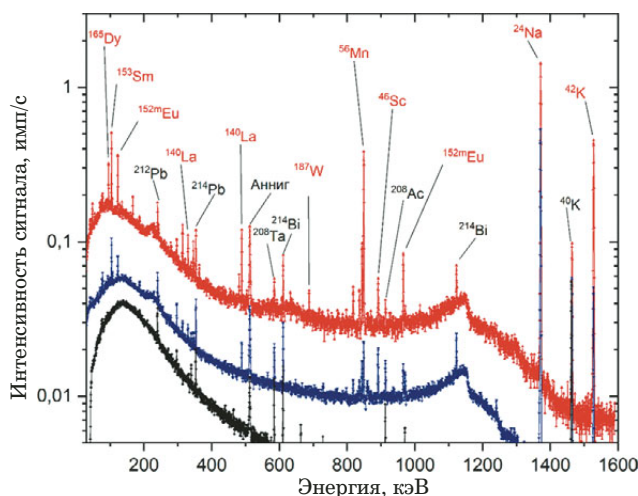
Взаимное расположение ампульного калифорниевского источника нейтронов и образцов в активационных каналах приводит к неоднородности условий активации (см. рис. 1), что может затруднить сравнение результатов для стандартного и исследуемого образцов при одновременной активации в различных позициях. Активация алюмосиликатных образцов с внесенным внутренним стандартом в виде раствора La позволила получить распределение тепловых нейтронов внутри активационных каналов (табл. 3). Видна явно выраженная зависимость величины потока тепловых нейтронов от глубины положения образца в канале, при этом различия в величине потока для позиций на одном уровне в разных каналах не превышают погрешность измерения (см. табл. 3). Для учета выявленной неоднородности вводили коэффициент коррекции  $K_{\Phi}$ ,

представляющий собой отношение плотности потока тепловых нейтронов в позиции активации анализируемого образца к плотности потока в позиции активации стандартного образца.

При облучении углеродсодержащей породы потоком нейтронов от  $^{252}\text{Cf}$  в образце параллельно протекают многочисленные реакции захвата преимущественно тепловых нейтронов ядрами различных элементов. На рис. 2 приведены гамма-спектры графитизированного кальцифира (образец AP-22/4) до, через 300 с и через 24 ч после недельного облучения изотопом  $^{252}\text{Cf}$ . В спектре после активации присутствуют как гамма-линии радионуклидов, образовавшихся при взаимодействии элементов образца с потоком нейтронов ( $^{24}\text{Na}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{153}\text{Sm}$ ,  $^{152m}\text{Eu}$ ,  $^{165}\text{Dy}$ ,  $^{187}\text{W}$ ), так и линии естественных радиоактивных элементов, содержащихся в образце изначально ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{208}\text{Tl}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Pb}$  и др.). Однако применение полупроводникового детектора с высокой разрешающей способностью позволяет отделить гамма-линии определяемых элементов и осуществить многоэлементный анализ методом ИНАА.

Содержания элементов определяли по градуировочным зависимостям, построенным с использованием стандартных образцов состава минерального сырья OREAS (рис. 3). Полученные зависимости описываются линейными функциями на всем исследованном диапазоне содержания аналитов.

Использованные стандартные образцы OREAS практически не содержат углерода. Различие в макроэлементном составе стандартного и анализируемого образцов способно привести к возникновению систематических погрешностей при проведении ИНАА. В частности, при внесении в зону активации материала, содержащего большое количество углерода, последний может выступить в качестве дополнительного замедлителя нейтронов. Энергия нейтронов будет сни-



**Рис. 2.** Гамма-спектры графитизированного кальцифра: черный — перед облучением, гамма-фон от естественных радионуклидов в образце; красный — через 300 с; синий — через 24 ч после недельного облучения калифорнийским источником

**Fig. 2.** Gamma spectrum of graphitized calphire: black — before irradiation, gamma background from natural radionuclides in the sample; red — 300 s after irradiation from  $^{252}\text{Cf}$ ; blue — 24 h after one week of irradiation from  $^{252}\text{Cf}$

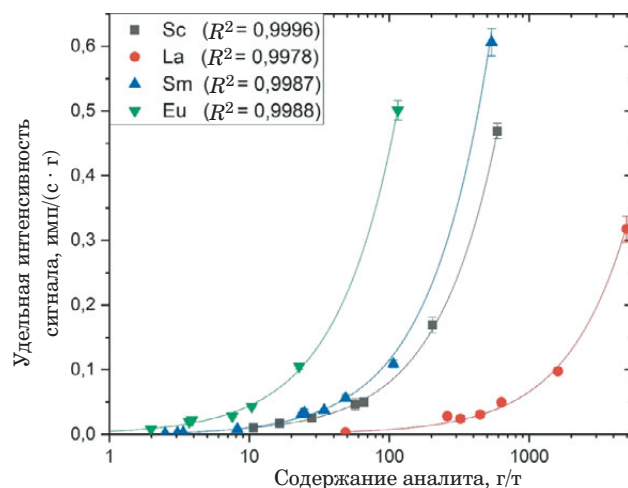
жаться за счет актов упругого рассеяния на ядрах углерода. Для оценки этого потенциального эффекта проверили корректность полученных градуировочных зависимостей с использованием стандартных образцов зол бурого угля (табл. 4) и черных сланцев (табл. 5) с содержанием углерода от 1,3 до 5,3 %. В зону активации, в один из каналов, вносили 6 образцов объемом 50 см<sup>3</sup> каждый. Проведенные измерения показали, что отклонение результатов ИНАА от паспортных значений для стандартных образцов не превышает ошибки измерения (см. табл. 4, 5). В соответствии с руководством [31] был рассчитан статистический критерий  $E_n$ -score:

$$E_n = \frac{C_i - C_{cert}}{\sqrt{U(C_i)^2 + U_{cert}^2}}, \quad (5)$$

где  $C_i$  — содержание аналита по данным ИНАА, г/т;  $C_{cert}$  — сертифицированное содержание аналита в стандартном образце, г/т;  $U(C_i)$  — расширенная неопределенность результата определения аналита, г/т;  $U_{cert}$  — расширенная неопределенность сертифицированного значения, г/т.

Работа лабораторий оценивается как удовлетворительная, если  $E_n$ -score  $\leq \pm 2$ . Данному критерию не удовлетворяет только полученное содержание Sm для образца ЗУК-2 (см. табл. 4).

Поскольку анализ стандартных образцов с содержанием углерода до 5,3 % не выявил значимого расхождения между результатами, полученными методом ИНАА, и аттестованными содержаниями элементов, была проведена дополнитель-



**Рис. 3.** Градуировочные графики для определения Sc, La, Sm и Eu, построенные с использованием стандартных образцов состава, не содержащих углерод (в логарифмическом масштабе)

**Fig. 3.** Set of calibration curves for Sc, La, Sm, and Eu determination obtained using the certified reference materials free of carbon (logarithmic scale)

ная проверка правильности метода для проб с высоким содержанием углерода. В пробах недожога угля, содержащих до 87 % углерода, с внесенным известным содержанием Sc определяли Sc по полученной ранее градуировочной зависимости (см. рис. 3). Проведенное сравнение также не выявило значимого влияния углерода, содержащегося в недожоге, на результаты ИНАА (табл. 6). Таким образом, метод позволяет определять микроэлементы в высокоуглеродистых графитоносных объектах без предварительного определения содержания углерода в образце и создания стандартного образца соответствующего состава.

Полученные значения  $C_{min}$  позволяют определять содержания стратегически важных элементов в природных углеродсодержащих объектах на уровне ниже кларка, за исключением Au и Ce (табл. 7). При необходимости можно дополнительно снизить значения  $C_{min}$  путем увеличения времени измерения, а для долгоживущего изотопа  $^{46}\text{Sc}$  — за счет существенного увеличения времени активации, вплоть до 3–4 недель.

Метод ИНАА был опробован при исследовании графитоносных метаморфических пород юга Дальнего Востока: есть данные о присутствии благородных и редкоземельных металлов в высокоуглеродистых породах северной окраины Ханкайского террейна (Приморский край) [34]. Проведенные измерения не выявили повышенных содержаний, но позволили достоверно определить Sc, La, Sm, Eu, Dy и Au на уровне, сопоставимом с их средними содержаниями для черных сланцев и бурых углей (табл. 8). Относительная погрешность определения элементов различает-

**Таблица 4.** Результаты ИНАА стандартных образцов зол бурого угля Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г/т**Table 4.** INAA results for the certified reference materials of lignite ash by the A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, ppm

Элемент	Азея (ЗУА-1)			КАТЕКа (ЗУК-1)			КАТЕКа (ЗУК-2)		
	Аттестованное содержание	ИНАА	<i>En-score</i>	Аттестованное содержание	ИНАА	<i>En-score</i>	Аттестованное содержание	ИНАА	<i>En-score</i>
Sc	27 ± 5	30,4 ± 2,3	0,618	11 ± 1	11,4 ± 1,5	0,222	8,6 ± 0,9	9,4 ± 1,0	0,595
La	70 ± 10	70,0 ± 3,8	0,000	20 ± 3	22,8 ± 2,8	0,682	20 ± 2	21,5 ± 1,8	0,557
Sm	15*	16,2 ± 0,4	3,000	4,1 ± 0,5	4,0 ± 0,2	-0,186	3,2 ± 0,2	2,6 ± 0,2	-2,121
Eu	2,6*	2,2 ± 0,2	-2,000	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,000	0,8 ± 0,2	0,6 ± 0,1	-0,894
Dy	—	14,8 ± 0,6	—	3,8*	3,6 ± 0,2	-0,055	2,7 ± 0,2	2,3 ± 0,2	-1,414

\* Значения без погрешности — ориентировочные.

**Таблица 5.** Результаты ИНАА стандартных образцов черных сланцев Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г/т**Table 5.** INAA results for certified reference materials of black shales from the A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, ppm

Элемент	СЛг-1			СЧС-1А		
	Аттестованное содержание	ИНАА	<i>En-score</i>	Аттестованное содержание	ИНАА	<i>En-score</i>
Sc	20 ± 3	19,7 ± 2,4	-0,078	23 ± 4	19,3 ± 1,4	-0,873
La	28 ± 5	27,3 ± 4,8	-0,101	30 ± 5	29,5 ± 2,4	-0,090
Sm	5,4 ± 0,8	4,6 ± 0,5	-0,848	5,7 ± 0,9	4,9 ± 0,4	-0,812
Eu	1,2 ± 0,2	1,2 ± 0,4	0,000	1,2 ± 0,2	1,2 ± 0,1	0,000
Au	2,5 ± 0,3	2,42 ± 0,33	-0,179	0,10 ± 0,02	0,12 ± 0,05	0,371

ся для разных образцов (см. табл. 8) и зависит от интенсивности фона, времени экспозиции, наличия или отсутствия интерферирующих элементов и т.д. Относительную погрешность рассчитывали в автоматическом режиме с помощью программы «Гамма-анализатор для ППД».

Поскольку исследуемые образцы графитоносных метаморфических пород могут быть представлены материалом разной степени крупности и плотности, важным этапом является оценка влияния данных факторов на результаты ИНАА. Результаты анализа метаморфитов в виде пластины, раздробленного материала (0,63 – 2,0 мм) и измельченного материала (меньше 0,63 мм) приведены в табл. 9. Снижение точности результатов в табл. 9 по сравнению с табл. 8 вызвано

**Таблица 6.** Результаты определения Sc методом «введено – найдено» в высокоуглеродистых образцах**Table 6.** Results of Sc determination in high-carbon underburning coal samples by the spike recovery test

Номер образца	Введено Sc, мг	Найдено Sc, мг (результаты ИНАА)	<i>En-score</i>
1	0,300 ± 0,022	0,376 ± 0,079	0,732
2	0,600 ± 0,043	0,61 ± 0,19	0,051
3	0,900 ± 0,076	0,85 ± 0,17	-0,269
4	1,200 ± 0,095	1,09 ± 0,18	-0,540

уменьшением навески образцов, в которых проводили определение. Полученные результаты не выявили значимой зависимости данных ИНАА по содержанию РЗЭ от плотности и крупности исследуемых образцов. Для большинства образцов после разделения и истирания отклонение результатов ИНАА от исходного значения не превысило 25 %. Разброс данных, по-видимому, определяется в основном вещественно-структурной неоднородностью самих образцов. Различие в истирании проб перед анализом до мелкой или тонкой фракции не оказывало существенного влияния на результаты ИНАА.

В работе Зиновьева и др. [35] представлены данные ИНАА, полученные для дубликатов образцов метаморфитов с использованием реактора ВВР-М в Петербургском институте ядерной физики им. Б. П. Константинова. На основании приведенных данных мы сравнили результаты определения стратегически важных металлов в графитоносных метаморфических породах юга Дальнего Востока для двух различных вариантов ИНАА (реакторного и с радионуклидным источником <sup>252</sup>Cf): для большинства элементов наши данные хорошо согласуются с полученными в ПИЯФ (табл. 10) за исключением результата определения золота. По всей видимости, такое расхождение связано с крайне неоднородным рас-

**Таблица 7.** Пределы обнаружения ряда элементов методом ИНАА с источником нейтронов  $^{252}\text{Cf}$ **Table 7.** The detection limits for the elements determined by INAA with  $^{252}\text{Cf}$  neutron source

Элемент	$C_{\min}$ , г/т	Кларк для бурых углей*, г/т [32]	Кларк для черных сланцев, г/т [32]	Кларк для континентальной коры, г/т [33]
Au	0,05 ± 0,01	0,0030 ± 0,0006	0,0076 ± 0,0039	1,5
Sc	3,1 ± 0,5	4,1 ± 0,2	11,0 ± 0,5	14,0
La	1,0 ± 0,3	10,0 ± 0,5	28 ± 2	31,0
Ce	53 ± 16	22 ± 1	58 ± 6	63,0
Sm	0,12 ± 0,03	1,9 ± 0,1	4,6 ± 0,3	4,7
Eu	0,07 ± 0,02	0,50 ± 0,02	1,0 ± 0,4	1,0
Dy	1,6 ± 0,4	2,0 ± 0,1	2,7 ± 0,2	3,9

\* В данном случае имеются в виду средние мировые значения содержания микроэлементов в черных сланцах и углях.

**Таблица 8.** Результаты определения металлов методом ИНАА в графитоносных метаморфических породах юга Дальнего Востока, г/т**Table 8.** Results of the element determination by INAA in graphite-bearing metamorphic rocks of the southern Far East, ppm

Номер образца	Горная порода	Sc	La	Sm	Eu	Dy	Au
1	Кварц-серицит-графитовый сланец (БМ-23)	20,9 ± 0,6	22,7 ± 1,4	3,08 ± 0,14	1,30 ± 0,03	6,45 ± 0,52	<0,05
2	Биотит-графитовый гнейс (АР-22/3)	10,6 ± 0,4	31,2 ± 1,1	5,07 ± 0,18	1,60 ± 0,07	3,30 ± 0,30	<0,05
3	Графитизированный кальцифир (образец АР-22/4)	17,7 ± 1,5	31,4 ± 2,6	5,18 ± 0,44	1,67 ± 0,14	2,94 ± 0,38	0,06 ± 0,02
4	Графитистый кристаллосланец (АР-24)	14,2 ± 1,0	23,7 ± 1,0	5,34 ± 0,22	1,25 ± 0,07	3,27 ± 0,18	<0,05
5	Кларки для черных сланцев [29]	11,0 ± 0,5	28,0 ± 2,0	4,60 ± 0,30	1,00 ± 0,40	2,70 ± 0,20	0,0049 ± 0,0021

Примечание. 1 — Бурейский кристаллический массив, Хабаровский край; 2 – 4 — Ханкайский кристаллический массив, Лесозаводский графитоносный рудный район, Приморский край.

**Таблица 9.** Результаты определения РЗЭ методом ИНАА в объемном образце и в различном по крупности частиц материале графитоносных метаморфических пород юга Дальнего Востока, г/т**Table 9.** Results of the REE determination by INAA in a bulk sample of graphite-bearing metamorphic rocks from the Russian South Far East and in particles of different sizes of, ppm

Номер образца	Шифр образца	Тип образца	Sc	La	Sm	Eu	Dy
1	АР-24	Пластина 46 × 30 × 5 мм	15,2 ± 3,2	24,8 ± 3,4	4,58 ± 0,31	1,45 ± 0,08	3,22 ± 0,23
2		Фр. -2,0 – +0,63 мм	16,1 ± 3,5	23,2 ± 2,8	5,21 ± 0,33	1,12 ± 0,12	3,02 ± 0,25
3		Фр. -0,63 мм	17,2 ± 4,1	21,8 ± 2,4	4,98 ± 0,36	1,21 ± 0,11	3,08 ± 0,25
4	АР-22/3	Пластина 50 × 25 × 5 мм	15,2 ± 2,9	34,5 ± 3,4	5,23 ± 0,32	1,52 ± 0,12	3,12 ± 0,12
5		Фр. -2,0 – +0,63 мм	14,5 ± 3,2	32,1 ± 2,8	5,12 ± 0,29	1,23 ± 0,10	2,99 ± 0,15
6		Фр. -0,63 мм	12,3 ± 2,4	33,8 ± 3,1	5,25 ± 0,31	1,42 ± 0,12	3,56 ± 0,22
7	АР-22/4	Пластина 28 × 24 × 5 мм	16,8 ± 1,5	28,9 ± 3,5	4,28 ± 0,42	1,56 ± 0,09	2,99 ± 0,18
8		Фр. -2,0 – +0,63 мм	14,2 ± 3,2	27,8 ± 2,2	5,41 ± 0,24	1,45 ± 0,08	3,12 ± 0,15
9		Фр. -0,63 мм	15,9 ± 2,4	29,8 ± 3,6	5,01 ± 0,28	1,66 ± 0,11	3,22 ± 0,18

Примечание. 1, 4, 7 — плотная порода (пластинка) типового образца; 2, 3, 5, 6, 8, 9 — зерновой материал (порошки) от дробления породы, фракции рассева.

пределением данного металла в природных объектах. Следует отметить, что установка ИНАА с радионуклидным источником нейтронов  $^{252}\text{Cf}$  по-

зволяет облучать образцы объемом 50 – 100 см<sup>3</sup>, что обеспечивает высокую представительность пробы и может минимизировать ошибку, связан-

**Таблица 10.** Результаты определения металлов методом ИНАА в Институте химии ДВО РАН (ИХ) и в Петербургском институте ядерной физики им. Б. П. Константинова (ПИЯФ)

**Table 10.** Results of metal determination by the INAA method at the Institute of Chemistry (Far East Branch of the Russian Academy of Sciences) and at the B. P. Konstantinov St. Petersburg Institute of Nuclear Physics

Номер образца	Шифр образца	Место анализа	Sc	La	Sm	Eu	Au
1	AP-24	ИХ	10,6 ± 0,4	31,2 ± 1,1	5,07 ± 0,18	1,60 ± 0,07	<0,05
		ПИЯФ [35]	14,65 ± 0,45	25,8 ± 1,8	5,81 ± 0,26	1,96 ± 0,06	11,08 ± 0,15
2	AP-22/3	ИХ	17,7 ± 1,5	31,4 ± 2,6	5,18 ± 0,44	1,67 ± 0,14	<0,05
		ПИЯФ [35]	13,35 ± 0,37	32,2 ± 1,1	4,97 ± 0,15	2,90 ± 0,15	<0,05
3	AP-22/4	ИХ	14,2 ± 1,0	23,7 ± 1,0	5,34 ± 0,22	1,25 ± 0,07	0,06 ± 0,02
		ПИЯФ [35]	6,98 ± 0,25	27,1 ± 1,2	4,99 ± 0,12	2,75 ± 0,14	7,40 ± 0,18

ную с неоднородным распределением определяемого элемента в образце.

## Заключение

Метод ИНАА с радионуклидным источником  $^{252}\text{Cf}$ , несмотря на невысокий по сравнению с ядерным реактором поток нейтронов, позволяет достоверно определять низкие содержания стратегически важных редкоземельных элементов (Sc, La, Sm, Eu, Dy) на уровне, сопоставимом с их кларками, в исследованных высокоуглеродистых графитоносных образцах. Содержание углерода в образце значительно не сказывается на точности анализа. Ключевым преимуществом ИНАА при анализе труднорастворимых углеродсодержащих материалов является неразрушающий характер метода. Предлагаемый методический подход позволяет обойтись без сложной процедуры разложения образца, отделения аналита и внесения связанных с этим погрешностей. Выявленное в ходе исследования отсутствие значимой зависимости результатов ИНАА от содержания углерода, плотности и крупности исследуемых образцов позволяет дополнительно упростить процедуру пробоподготовки и снизить количество необходимых стандартных образцов.

## Финансирование

Исследование высокоуглеродистых проб методом ИНАА выполнено за счет государственного задания Института химии Дальневосточного отделения Российской Академии наук, тема № 0205-2023-0002. Изучение графитоносных метаморфических пород юга Дальнего Востока выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-17-00093.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность д.т.н. И. Е. Васильевой (Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН) за предоставленные

стандартные образцы зол бурого угля и черных сланцев.

## Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Hu Y., You M., Liu G., et al.** The potential utilizing of critical element from coal and combustion residues / *Energies*. 2021. Vol. 14. N 15. P 4710. DOI: 10.3390/en14154710
2. **Wu Y. F., Evans K., Fisher L. A., et al.** Distribution of trace elements between carbonaceous matter and sulfides in a sediment-hosted orogenic gold system / *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2020. Vol. 276. P. 345 – 362. DOI: 10.1016/j.gca.2020.03.006
3. **Шепель Е. В., Аюпова Н. Р., Рассомахин М. А., Хворов П. В.** Торий-уран-редкоземельная минерализация угаханского золоторудного месторождения в углеродистых сланцах, бодайбинский рудный район (Иркутская область) / *Минералогия*. 2021. Т. 7. № 3. С. 78 – 93. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-3-5
4. **Ланидус А. Л., Худяков Д. С., Бейлина Н. Ю. и др.** Твердые горючие ископаемые как источник микроэлементов / *Химия твердого топлива*. 2022. № 1. С. 3 – 18. DOI: 10.31857/S0023117722010030
5. **Ханчук А. И., Плюснина Л. П., Руслан А. В.** Новый генетический тип золотой минерализации в графитоносных породах Приморья / *Материалы международной конференции «Золото Фенноскандинавского щита»*, Петрозаводск, Карельский научный центр РАН, 2013. С. 176 – 179.
6. **Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Каменская Э. Н. и др.** Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 38 – 44. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
7. **Вялов В. И., Кузеванова Е. В., Нелобов П. А. и др.** Редкометалльно-угольные месторождения Приморья / *Разведка и охрана недр*. 2010. № 12. С. 53 – 57.
8. **Ханчук А. И., Плюснина Л. П., Руслан А. В. и др.** Природа графитизации и благороднометалльной минерализации в метаморфитах северной части Ханкайского террейна, Приморье / *Геология рудных месторождений*. 2013. Т. 55. № 4. С. 261 – 281. DOI: 10.7868/S0016777013040047
9. **Еськина В. В., Дальнова О. А., Турсунов Л. Х. и др.** Определение натрия в высококочистом графите методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с непрерывным источником спектра / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. № 1. С. 5 – 7.
10. **Середин В. В.** Распределение и условия формирования благороднометалльного оруденения в угленосных впадинах / *Geo-*

- логия рудных месторождений. 2007. Т. 49. № 1. С. 3 – 36. DOI: 10.1134/S1075701507010011
11. **Pinto F. G., Junior R. E., Saint-Pierre T. D.** Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: a critical review / *Anal. Lett.* 2012. Vol. 45. N 12. P. 1537 – 1556. DOI: 10.1080/00032719.2012.677778
  12. **Сялчев И. Ю.** Комплексование инструментального нейтронно-активационного и рентгенофлуоресцентного анализа для определения содержания редкоземельных элементов в геологических образцах / *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 7. С. 616– 628. DOI: 10.31857/S0044450220070142
  13. **Liu Y., Wan B., Xue D.** Sample digestion and combined pre-concentration methods for the determination of ultra-low gold levels in rocks / *Molecules.* 2019. Vol. 24. N 9. P. 1778. DOI: 10.3390/molecules24091778
  14. **Cui T., Yu M., Yang Y.** The epithermal neutron activation analysis of mineral ores driven by an electron linear accelerator-based photoneutron source / *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2023. Vol. 1048. P. 167878. DOI: 10.1016/j.nima.2022.167878
  15. **Das D. D., Sharma N., Chawla P. A.** Neutron activation analysis: An excellent nondestructive analytical technique for trace metal analysis / *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2023. DOI: 10.1080/10408347.2023.2178841
  16. **Kanwar V. S., Sharma A., Srivastav A. L., Rani L.** Phytoremediation of toxic metals present in soil and water environment: a critical review / *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. Vol. 27. P. 44835 – 44860. DOI: 10.1007/s11356-020-10713-3
  17. **Ahmed M. E., Bounouira H., Abbo M. A., et al.** Utilizing the  $k_0$ -IAEA program to determine rare earth elements in soil samples from gold-mining areas in Sudan / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023. Vol. 332. N 6. P. 1707 – 1721. DOI: 10.1007/s10967-023-08886-5
  18. **Begum M., Khan R., Roy D. K., et al.** Geochemical characterization of Miocene core sediments from Shahbazpur gas-wells (Bangladesh) in terms of elemental abundances by Instrumental Neutron Activation Analysis / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021. Vol. 329. N 1. P. 239 – 252. DOI: 10.1007/s10967-021-07770-4
  19. **Attallah M. F., Abdou F. S., Aly H. F.** Microanalysis and signature of rare earth elements in geochemical samples using neutron activation analysis / *Radiochim. Acta.* 2021. Vol. 109. N 3. P. 225 – 232. DOI: 10.1515/ract-2020-0101
  20. **Khan R., Mohanty S., Sengupta D.** Elemental distribution in core sediments of Podampata coast, eastern Odisha, India: potentiality of rare earth elements and Th exploration / *African J. Geosci.* 2021. Vol. 14. P. 1 – 11. DOI: 10.1007/s12517-020-06371-x
  21. **Fungaro D. A., Silva P. S. C., Izidoro J. C., Hower J. C.** Trace elements in coal, coal combustion products and soil from coal-fired power plant area evaluated by neutron activation analysis / *J. Phys. Chem. Res.* 2021. Vol. 3. N 1. P. 1 – 7. DOI: 10.36266/JPCR/130
  22. **Samanta S. K., Sengupta A., Acharya R., Pujari P. K.** Standardization and validation of  $k_0$ -based Neutron Activation Analysis using Apsara-U reactor and its application to pure iron metal and coal sample for trace element determination / *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2021. Vol. 1018. P. 165856. DOI: 10.1016/j.nima.2021.165856
  23. **Mhlongo S., Buffler A., Hutton T., Ndabeni Z.** A multimodal neutron-based technique for the elemental analysis of materials in bulk / *J. Phys.: Conf. Ser.* 2023. Vol. 2586. N 1. P. 012126. DOI: 10.1088/1742-6596/2586/1/012126
  24. **Ghosh M., Chavan T. A., Reddy G. L. N., et al.** Determination of Impurities in Graphite Using Proton Induced Gamma Ray Emission, Total Reflection X-ray Fluorescence and Instrumental Neutron Activation Analysis / *Anal. Chem. Lett.* 2022. Vol. 12. N 4. P. 437 – 450. DOI: 10.1080/22297928.2022.2108722
  25. **Munita C. S., Glascock M. D., Hazenfratz R.** Neutron activation analysis: an overview. In the book: *Recent advances in analytical techniques.* Vol. 3. (Ed. by Atta-ur-Rahman, S. A. Ozkan). — Bentham Science Publishers, 2019. P. 179 – 227.
  26. **Музафаров А. М., Мустафоев М. А., Кулматов Р. А., Шарафутдинов У. З.** Анализ золота и сопутствующих элементов в ионообменных смолах с помощью инструментального нейтронно-активационного метода / *Горный информационно-аналитический бюллетень (науч.-технич. журн.).* 2021. № 3 – 1. С. 110 – 118. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2021\_31\_0\_110
  27. **Ivannikov S., Markin N., Golub A., Zhelezov V.** Determination of uranium-238 in solid materials of various compositions by instrumental neutron activation analysis with a radionuclide neutron source based on Cf-252 / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023. Vol. 332. N 9. P. 3753 – 3761. DOI: 10.1007/s10967-023-09076-z
  28. The NDC  $k_0$ -database 2015. Web site of the  $k_0$ -International scientific committee. <http://www.kayzero.com/k0naa/k0naaorg/Links.html> (дата обращения 17.12.2023).
  29. **Смагунова А. Н., Карпукова О. М.** Методы математической статистики в аналитической химии. — М.: Юрайт, 2023. — 364 с.
  30. **Строгов Ю. В.** Основы нейтронной физики: уч. пособие. — М.: МИФИ, 2008. — 204 с.
  31. **Kuselman I., Fajgelj A.** IUPAC/CITAC Guide: Selection and use of proficiency testing schemes for a limited number of participants — chemical analytical laboratories (IUPAC Technical Report) / *Pure Appl. Chem.* 2010. Vol. 82. N 5. P. 1099 – 1135. DOI: 10.1351/PAC-REP-09-08-15
  32. **Ketris M. P., Yudovich Y. E.** Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals / *Int. J. Coal Geol.* 2009. Vol. 78. N 2. P. 135 – 148. DOI: 10.1016/j.coal.2009.01.002
  33. **Rudnick R. L., Gao S.** Composition of the continental crust / *Treatise Geochem.* 2<sup>nd</sup> edition. 2005. Vol. 4. P. 1 – 51. DOI: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6
  34. **Ханчук А. И., Андросов Д. В., Молчанов В. П.** Первые данные о проявлениях благороднометалльно-редкоземельной минерализации в графитоносных породах северной окраины Ханкайского террейна / *Докл. Академии наук.* 2018. Т. 482. № 6. С. 705 – 707. DOI: 10.31857/S086956520002955-3
  35. **Зиновьев В. Г., Митропольский И. А., Окунев И. С., Шуляк Г. И.** Исследования проявления золотого оруденения в углеродистых породах методом инструментального нейтронного активационного анализа (ИНАА) в ПИЯФ КНЦ — Материалы международной конференции «Золото Фенноскандинавского щита». Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2013. С. 163.

## REFERENCES

1. **Hu Y., You M., Liu G., et al.** The potential utilizing of critical element from coal and combustion residues / *Energies.* 2021. Vol. 14. N 15. P. 4710. DOI: 10.3390/en14154710
2. **Wu Y. F., Evans K., Fisher L. A., et al.** Distribution of trace elements between carbonaceous matter and sulfides in a sediment-hosted orogenic gold system / *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2020. Vol. 276. P. 345 – 362. DOI: 10.1016/j.gca.2020.03.006
3. **Shepel E. V., Ayupova N. R., Rassomakhin M. A., Khvorov P. V.** Thorium, uranium and rare earth mineralization in rocks of the Ugakhan gold deposit, Bodaibo ore region / *Mineralogy.* 2021. Vol. 7. N 3. P. 78 – 93. [in Russian]. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-3-5
4. **Lapidus A. L., Khudyakov D. S., Beilina N. Y., et al.** Solid fossil fuels as a source of trace elements / *Solid Fuel Chem.* 2022. Vol. 56. N 1. P. 1 – 14. DOI: 10.31857/S0023117722010030
5. **Khanchuk A. I., Plyusnina L. P., Ruslan A. V.** New genetic type of gold mineralization in graphite-bearing rocks of Primorye / *Proc. of the international conf. “Gold of the Fennoscandinavian Shield”*, Petrozavodsk, Karelian Scientific Center of RAS, 2013. P. 176 – 179 [in Russian].
6. **Shevelev G. A., Vasilenko L. I., Kamenskaya E. N., et al.** Noble and rare metals in some coal deposits of Kazakhstan / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 38 – 44 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44

7. **Vyalov V. I., Kuzevanova E. V., Nelyubov P. A., et al.** Rare-metal-coal deposits of Primorye / *Razvedka Okhrana Nedr.* 2010. N 12. P 53 – 57 [in Russian].
8. **Khanchuk A. I., Plyusnina L. P., Ruslan A. V., et al.** Nature of graphitization and noble metal mineralization in metamorphic rocks of the northern Khanka Terrane, Primorye / *Geol. Ore Deposits.* 2013. Vol. 55. P. 225 – 244. DOI: 10.1134/S1075701513040041
9. **Eskina V. V., Dalnova O. A., Tursunov L. Kh., et al.** Determination of Sodium in High-Purity Graphite by High Resolution Continuum Source Electro-Thermal Atomic Absorption Spectrometry (HRCS-ETAAS) / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2016. Vol. 82. N 1. P. 5 – 7 [in Russian].
10. **Seredin V. V.** Distribution and formation conditions of noble metal mineralization in coal-bearing basins / *Geol. Ore Deposits.* 2007. Vol. 49. P. 1 – 30. DOI: 10.1134/S1075701507010011
11. **Pinto F. G., Junior R. E., Saint’Pierre T. D.** Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: a critical review / *Anal. Lett.* 2012. Vol. 45. N 12. P. 1537 – 1556. DOI: 10.1080/00032719.2012.677778
12. **Silachyov I. Yu.** Combination of instrumental neutron activation analysis with x-ray fluorescence spectrometry for the determination of rare-earth elements in geological samples / *J. Anal. Chem.* 2020. Vol. 75. N 7. P. 878 – 889. DOI: 10.1134/S106193482007014X
13. **Liu Y., Wan B., Xue D.** Sample digestion and combined pre-concentration methods for the determination of ultra-low gold levels in rocks / *Molecules.* 2019. Vol. 24. N 9. P. 1778. DOI: 10.3390/molecules24091778
14. **Cui T., Yu M., Yang Y.** The epithermal neutron activation analysis of mineral ores driven by an electron linear accelerator-based photoneutron source / *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2023. Vol. 1048. P. 167878. DOI: 10.1016/j.nima.2022.167878
15. **Das D. D., Sharma N., Chawla P. A.** Neutron activation analysis: An excellent nondestructive analytical technique for trace metal analysis / *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2023. DOI: 10.1080/10408347.2023.2178841
16. **Kanwar V. S., Sharma A., Srivastav A. L., Rani L.** Phytoremediation of toxic metals present in soil and water environment: a critical review / *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. Vol. 27. P. 44835 – 44860. DOI: 10.1007/s11356-020-10713-3
17. **Ahmed M. E., Bounouira H., Abbo M. A., et al.** Utilizing the  $k_0$ -IAEA program to determine rare earth elements in soil samples from gold-mining areas in Sudan / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023. Vol. 332. N 6. P. 1707 – 1721. DOI: 10.1007/s10967-023-08886-5
18. **Begum M., Khan R., Roy D. K., et al.** Geochemical characterization of Miocene core sediments from Shahbazpur gaswells (Bangladesh) in terms of elemental abundances by Instrumental Neutron Activation Analysis / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021. Vol. 329. N 1. P. 239 – 252. DOI: 10.1007/s10967-021-07770-4
19. **Attallah M. F., Abdou F. S., Aly H. F.** Microanalysis and signature of rare earth elements in geochemical samples using neutron activation analysis / *Radiochim. Acta.* 2021. Vol. 109. N 3. P. 225 – 232. DOI: 10.1515/ract-2020-0101
20. **Khan R., Mohanty S., Sengupta D.** Elemental distribution in core sediments of Podampata coast, eastern Odisha, India: potentiality of rare earth elements and Th exploration / *Ara-bian J. Geosci.* 2021. Vol. 14. P. 1 – 11. DOI: 10.1007/s12517-020-06371-x
21. **Fungaro D. A., Silva P. S. C., Izidoro J. C., Hower J. C.** Trace elements in coal, coal combustion products and soil from coal-fired power plant area evaluated by neutron activation analysis / *J. Phys. Chem. Res.* 2021. Vol. 3. N 1. P. 1 – 7. DOI: 10.36266/JPCR/130
22. **Samanta S. K., Sengupta A., Acharya R., Pujari P. K.** Standardization and validation of  $k_0$ -based Neutron Activation Analysis using Apsara-U reactor and its application to pure iron metal and coal sample for trace element determination / *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2021. Vol. 1018. P. 165856. DOI: 10.1016/j.nima.2021.165856
23. **Mhlongo S., Buffler A., Hutton T., Ndabeni Z.** A multimodal neutron-based technique for the elemental analysis of materials in bulk / *J. Phys.: Conf. Ser.* 2023. Vol. 2586. N 1. P. 012126. DOI: 10.1088/1742-6596/2586/1/012126
24. **Ghosh M., Chavan T. A., Reddy G. L. N., et al.** Determination of Impurities in Graphite Using Proton Induced Gamma Ray Emission, Total Reflection X-ray Fluorescence and Instrumental Neutron Activation Analysis / *Anal. Chem. Lett.* 2022. Vol. 12. N 4. P. 437 – 450. DOI: 10.1080/22297928.2022.2108722
25. **Munita C. S., Glascock M. D., Hazenfratz R.** Neutron activation analysis: an overview. In the book: *Recent advances in analytical techniques.* Vol. 3. (Ed. by Atta-ur-Rahman, S. A. Ozkan). — Bentham Science Publishers, 2019. P. 179 – 227.
26. **Muzafarov A. M., Mustafoev M. A., Kulmatov R. A., Sharafutdinov U. Z.** Instrumental neutron activation analysis of gold and associated elements in ion-exchange resins / *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2021. N 3 – 1. P. 110 – 118 [in Russian]. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2021\_31\_0\_110
27. **Ivannikov S., Markin N., Golub A., Zhelezov V.** Determination of uranium-238 in solid materials of various compositions by instrumental neutron activation analysis with a radionuclide neutron source based on Cf-252 / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023. Vol. 332. N 9. P. 3753 – 3761. DOI: 10.1007/s10967-023-09076-z
28. The NDC  $k_0$ -database 2015. Web site of the  $k_0$ -International scientific committee. <http://www.kayzero.com/k0naa/k0naaorg/Links.html> (accessed December 17, 2023).
29. **Smagunova A. N., Karpukova O. M.** *Methods of mathematical statistics in analytical chemistry.* — Moscow: Yurait, 2023. — 364 p. [in Russian].
30. **Strogov Yu. V.** *Fundamentals of neutron physics: textbook.* — Moscow: Izd. MIFI, 2008. — 204 p. [in Russian].
31. **Kuselman I., Fajgelj A.** *IUPAC/CITAC Guide: Selection and use of proficiency testing schemes for a limited number of participants — chemical analytical laboratories (IUPAC Technical Report)* / *Pure Appl. Chem.* 2010. Vol. 82. N 5. P. 1099 – 1135. DOI: 10.1351/PAC-REP-09-08-15
32. **Ketris M. P., Yudovich Y. E.** Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals / *Int. J. Coal Geol.* 2009. Vol. 78. N 2. P. 135 – 148. DOI: 10.1016/j.coal.2009.01.002
33. **Rudnick R. L., Gao S.** *Composition of the continental crust / Treatise Geochem.* 2<sup>nd</sup> edition. 2005. Vol. 4. P. 1 – 51. DOI: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6
34. **Khanchuk A. I., Molchanov V. P., Androssov D. V.** First Data on Noble Metal-Rare Earth Mineralization in Graphite-Bearing Rocks of the Northern Margin of the Khanka Terrain / *Dokl. Earth Sciences.* 2018. Vol. 482. P. 1362 – 1364. DOI: 10.1134/S1028334X18100239
35. **Zinoviev V. G., Mitropolsky I. A., Okunev I. S., Shulyak G. I.** Studies of gold mineralization in carbonaceous rocks by the method of instrumental neutron activation analysis (INAA) in PNPI / *Proc. International Conference “Gold of the Fennoscandinavian shield”, Petrozavodsk, Karelian Scientific Center of RAS,* 2013. P. 163 [in Russian].