

Л. И. ПЕЦ, П. А. ВАГАНОВ, К. ШНИР

ЛАНТАНОИДЫ В ЗОЛАХ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА
ПРИБАЛТИЙСКОЙ ГРЭС

Широкое использование золы, в том числе и сланцевой, делает крайне необходимым четкое представление о ее элементном составе [1, 2]. Поэтому нами было продолжено исследование микроэлементного состава золы сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС [3].

В данной работе объектом изучения являются 10 членов семейства лантаноидов: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu. Задача работы — не только высокая точность определения указанных микроэлементов, но и получение сведений как о фракционировании лантаноидов при существующем высокотемпературном режиме сжигания сланца-кукерсита, так и об их корреляционных связях с макрокомпонентами, микроэлементами и между собой.

Экспериментальная часть

Содержания лантаноидов (Ln) определяли методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) в лабораториях Ленинградского государственного университета (ЛГУ) и Института физики научно-исследовательского центра в Геестакте (ГКСС) в ФРГ.

Условия облучения нейтронами и измерения наведенной активности образцов выбирали так, чтобы пределы обнаружения Ln были по крайней мере в три раза меньше соответствующих содержаний (кларков) Ln в осадочных породах. Вблизи порога чувствительности относительная погрешность определения содержания элементов в принципе не может быть меньше 33 % [4]. Следовательно, только в том случае, если пределы обнаружения в три раза ниже кларковых содержаний, можно обеспечить точность их измерения с относительной погрешностью $\pm 10\%$. Значения кларков Ln в осадочных породах типа глин и сланцев приведены А. П. Виноградовым [5].

В осадочных породах вообще и в анализированных пробах в частности содержания легких Ln (La, Ce, Nd) значительно выше, чем средних (Sm—Dy) и тяжелых (Tm, Yb, Lu). Используемые в активационном анализе радионуклиды легких Ln (^{140}La , ^{141}Ce , ^{147}Nd) образуются главным образом в результате захвата тепловых, а не резонансных нейтронов. Об этом можно судить по соотношению между сечением захвата тепловых нейтронов δ_0 и резонансным интегралом I : для ^{140}La значения δ_0 и I равны соответственно 9,0 и 10,2 барна, для ^{141}Ce — 0,57 и 0,23 барна и так далее. Радионуклиды средних и тяжелых Ln характеризует, как прагматично, противоположное соотношение: для ^{153}Sm значения δ_0 и I равны соответственно 206 и 2 902 барна, ^{160}Tb — 26 и 434 барна, ^{170}Tm — 103 и 1 680 барн, ^{169}Yb — 3 470 и 28 890 барн [6]. Поэтому при определении данных элементов облучение образцов целесообразно проводить в таком потоке, где доминируют резонансные нейтроны. Тогда меньшая распространенность в анализируемых объектах средних и тяжелых Ln будет в зна-

чительной мере скомпенсирована более выгодными для них условиями активации.

В настоящей работе использовали высокоинтенсивный поток исследовательского ядерного реактора Ленинградского института ядерной физики им. Б. П. Константинова АН СССР. Средняя плотность полного потока в месте облучения составляла $8 \cdot 10^{13}$ нейтр. см⁻² · с⁻¹, среднее значение кадмиевого отношения — около 20, время облучения — 50 ч.

Пробы массой 40—50 мг помещали в ампулы из особо чистого кварца типа «КВ» или «Спектросил». В качестве эталонов использовали стандартные образцы «базальт BCR-1» и «андезит AGV-1». Содержания Ln в них установлены весьма точно — относительные погрешности аттестованных концентраций не превышают $\pm 3\%$ [7]. Помещенные в алюминиевый контейнер ампулы с исследуемыми пробами и эталонами окружали цилиндрическим фильтром из кадмия толщиной 1 мм, который поглощал основную часть теплового потока.

Методика, используемая при облучении проб в лаборатории ГКСС и ее особенности описаны в [3].

Измерения наведенной активности проводили в два этапа — сначала исследовали короткоживущие нуклиды (¹⁴⁰La, ¹⁵³Sm, ¹⁶⁵Dy, ¹⁷⁵Yb, ¹⁷⁷Lu), спустя месяц после облучения — долгоживущие (¹⁴¹Ce, ¹⁴⁷Nd, ¹⁵²Eu, ¹⁶⁰Tb, ¹⁷⁰Tm, ¹⁶⁹Yb). Спектры активированных нейтронами проб и эталонов регистрировали с помощью германиево-литиевого детектора и детектора из высокочистого германия. Первый детектор обладал энергетическим разрешением 2,6 кэВ по гамма-линии 1332,5 кэВ радионуклида ⁶⁰Co и использовался для энергетического диапазона 200—1700 кэВ. Энергетическое разрешение второго детектора — 0,5 кэВ для гамма-линии 121,8 кэВ радионуклида ¹⁵²Eu, он предназначен для сканирования диапазона 20—500 кэВ. Использовали амплитудный анализатор импульсов на 4096 каналов. Обработку спектрометрической информации, подсчет концентраций и соответствующих погрешностей проводили на сопряженном с анализатором компьютере.

Высокая разрешающая способность детекторов излучения позволяла определять Ln по пикам спектральных линий, полностью свободных от мешающего влияния соседних линий. Более того, прак-

Таблица 1

Значение энергии основных ($E_{осн}$) и дополнительных ($E_{доп}$) аналитических линий спектра и показатели чувствительности ИНАА при определении лантаноидов

Элемент	Радионуклид	$E_{осн}$, кэВ	$E_{доп}$, кэВ	C_{min}^* , г/т	C_{min}/K^{**}
Лантан	¹⁴⁰ La	1596,2	328,8	0,5	0,01
Перий	¹⁴¹ Ce	145,4	36,0	1,0	0,02
Неодим	¹⁴⁷ Nd	91,1	531,0	3,0	0,1
Самарий	¹⁵³ Sm	69,7	103,2	0,05	0,008
Европий	¹⁵² Eu	121,8	1407,9	0,02	0,02
Тербий	¹⁶⁰ Tb	86,8	876,3	0,05	0,06
Диспрозий	¹⁶⁵ Dy	361,5	94,7	0,2	0,05
Тулий	¹⁷⁰ Tm	52,4	84,3	0,07	0,3
Иттербий	¹⁶⁹ Yb	63,1	177,2	0,05	0,02
	¹⁷⁵ Yb	396,1	287,6	0,05	0,02
Лютеций	¹⁷⁷ Lu	208,4	113,0	0,2	0,3

* C_{min} — предел обнаружения.

** K — среднее содержание элемента в осадочных горных породах [5].

Таблица 2

Содержание лантаноидов в сланце-кукерсите и его золе, г/т

Проба	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Tm	Yb	Lu
Сланец-кукерсит	11,6	22,0	11,5	2,2	0,3	0,3	1,9	0,2	0,8	0,2
К _к	0,29	0,44	0,5	0,35	0,35	0,31	—	0,8	0,28	0,35
Шлак	17,2	26,1	16,0	3,0	0,5	0,4	2,7	0,2	1,0	0,3
Зола:										
пароперегретелей	19,6	30,4	19,4	3,1	0,6	0,4	2,9	0,3	1,1	0,4
циклонов	22,0	39,1	21,1	3,4	0,6	0,5	2,8	0,4	1,2	0,5
К _к	1,12	1,29	1,09	1,1	1,0	1,25	0,97	1,33	1,09	1,25
полей электрофильтра:										
I	22,8	33,2	19,3	3,8	0,7	0,6	3,1	0,4	1,3	0,5
К _к	1,16	1,09	0,99	1,22	1,16	1,5	1,07	1,33	1,18	1,25
II	23,3	38,8	25,0	3,9	0,7	0,6	3,0	0,4	1,4	0,6
К _к	1,19	1,28	1,29	1,26	1,16	1,5	1,03	1,33	1,27	1,5
III	24,1	40,6	20,8	3,9	0,7	0,5	3,4	0,4	1,4	0,6
К _к	1,23	1,33	1,07	1,26	1,16	1,25	1,17	1,33	1,27	1,5
IV	25,6	39,6	23,5	4,0	0,7	0,6	3,1	0,5	1,4	0,6
К _к	1,30	1,30	1,21	1,29	1,16	1,5	1,07	1,66	1,27	1,5
Дымовой трубы										
К _к	24,1	42,5	24,5	4,0	0,7	0,5	3,2	0,4	1,4	0,5
	1,23	1,40	1,26	1,29	1,16	1,25	1,10	1,33	1,27	1,25

тически для всех определявшихся Ln помимо основных аналитических линий можно было использовать дополнительные линии. Так, определение иттербия проводили по двум радионуклидам — ^{169}Yb и ^{175}Yb , что существенно повысило достоверность измерений.

Значения энергии основных и дополнительных аналитических линий, а также показатели чувствительности применявшейся методики ИНАА приведены в табл. 1. Пределы обнаружения рассчитывали по критерию $3\sqrt{N\phi}$, где $N\phi$ — средний фон в области соответствующего аналитического пика. Последняя графа таблицы показывает, что отношение $C_{\min}/K$ для большинства исследованных элементов значительно меньше единицы. Это означает, что достигнутые пределы обнаружения более чем на порядок величины ниже средних содержаний соответствующих элементов в осадочных породах. Относительная погрешность определения содержаний Ln в анализируемых образцах в подавляющем большинстве случаев не превышает $\pm 10\%$.

Результаты анализов, полученные в двух лабораториях в пределах погрешности измерения, в целом совпадали (табл. 2).

Обсуждение результатов

На основе полученных данных рассчитаны коэффициенты концентрации Ln (K_L) в сланце-кукерсите относительно средних содержаний этих элементов в осадочных породах типа глин и сланцев [5]. Они свидетельствуют о низкой металлоносности лантаноидами сланца-кукерсита (см. табл. 2).

Коэффициенты обогащения летучей золы Ln (K_0) определены относительно содержания этих элементов в золе пароперегревателя. Они показывают, что по тракту улавливания летучей золы происходит концентрирование Ln (см. табл. 2), по-видимому, симбатно связанное с увеличением концентрации макрокомпонентов терригенного компонента [3].

Для сопоставления содержаний Ln в сланце-кукерсите и его золе проведена нормализация по хондритам [8], результаты которой отображены на рисунке. Для Ln в изучаемых объектах характерны значительное количественное превосходство легких Ln (La, Ce, Nd) над средними (Sm—Dy) и тяжелыми (Tm—Lu) и наличие двух минимумов: европия и иттербия. Поведение всех Ln идентично. Следовательно, перепад температур, происходящий от топки до дымовой трубы, на содержание Ln не влияет.

Для Ln рассчитаны парные коэффициенты корреляции с 11 макрокомпонентами, 28 микроэлементами и между собой. По величине R можно судить о степени взаимной стохастической зависимости между компонентами. При 6 степенях свободы и доверительной вероятности $P=0,95$ значимы лишь величины $R \geq 0,707$ [9].

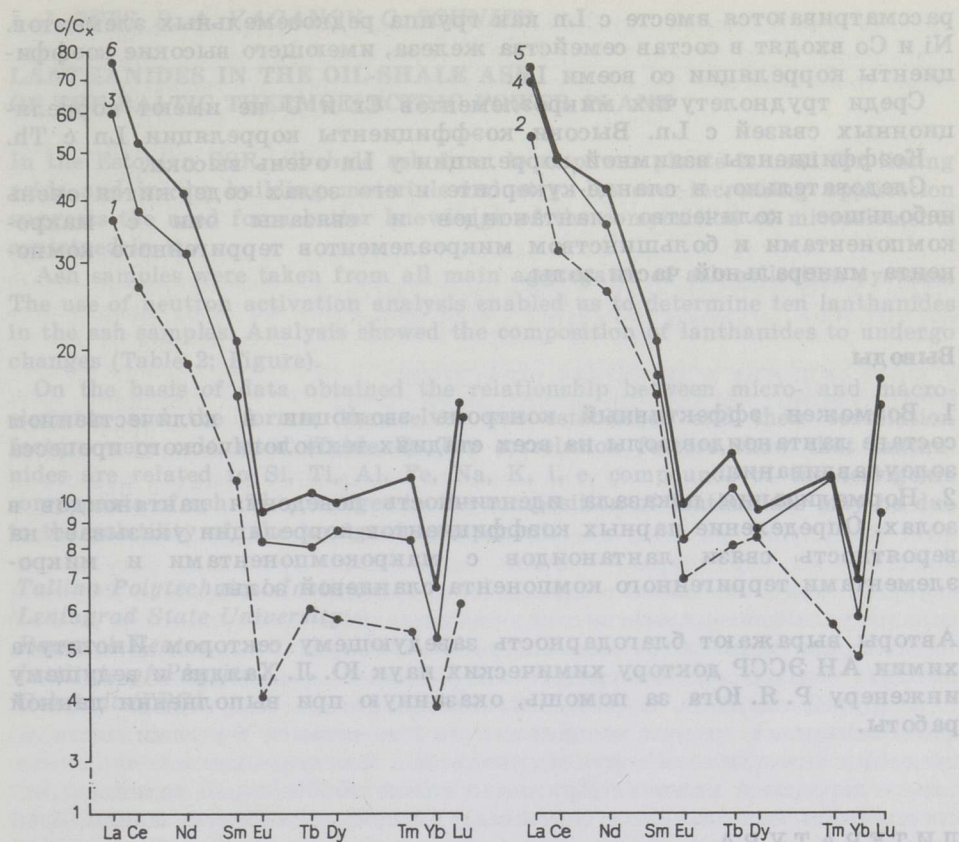
Наибольшие коэффициенты корреляции Ln с макрокомпонентами приведены в табл. 3. Наличие корреляционных связей с Si, Al, Ti, Fe, Na, K и P подтверждает связь с макрокомпонентами терригенного компонента.

Микроэлементы, ранее определенные в сланце-кукерсите и его золе [3], разделены на 3 группы:

- легколетучие — As, Sb, Se, Cl, Br, Rb, Cs, Pb, Zn,
- умереннолетучие — Sr, Ba, Sc, Y, Ga, Co, Ni, Cu, Ag, Au,
- труднолетучие — Th, U, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo.

Из величин коэффициентов корреляции Ln с легколетучими микроэлементами следует, что с ними связаны тяжелые Ln (Tm, Yb, Lu).

Умереннолетучие микроэлементы по отношению к Ln делятся на



Лантаноиды в сланце-кукерсите (1), шлаке (2) и золе: пароперегревателя (3), циклонов (4), поля электрофилтра (5), дымовой трубы (6)

две группы. Если Sr, Ga, Cu, Ag и Au корреляционных связей с Ln не имеют, то для Ba, Sc, Y, Co, Ni характерны высокие значения коэффициентов корреляции. Связи Ln с Sc и Y обусловлены близостью их электронных структур и химических свойств, эти элементы

Таблица 3

Корреляционные связи между макрокомпонентами и лантаноидами в сланцевых золах

Макро-компонент	Ln с наибольшими K_K^*							
Si	Yb	(0,964),	Eu	(0,958),	La	(0,957),	Nd	(0,940)
Al	Yb	(0,971),	La	(0,966),	Lu	(0,954),	Eu	(0,944)
Ti	Yb	(0,983),	Lu	(0,960),	La	(0,954),	Nd	(0,928)
Fe	Eu	(0,929),	La	(0,892),	Tb	(0,884),	Nd	(0,856)
Mn	Связи отсутствуют							
Ca	”							
Mg	”							
Na	Yb	(0,957),	La	(0,926),	Lu	(0,922),	Tm	(0,895)
K	Yb	(0,905),	Lu	(0,852),	Tm	(0,852),	La	(0,822)
P	La	(0,938),	Yb	(0,897),	Eu	(0,891),	Dy	(0,886)
S	Связи отсутствуют							

* Величина K_k дана в скобках.

рассматриваются вместе с Lp как группа редкоземельных элементов. Ni и Co входят в состав семейства железа, имеющего высокие коэффициенты корреляции со всеми Lp.

Среди труднолетучих микроэлементов Cг и U не имеют корреляционных связей с Lp. Высоки коэффициенты корреляции Lp с Th.

Коэффициенты взаимной корреляции у Lp очень высоки.

Следовательно, в сланце-кукерсите и его золах содержится очень небольшое количество лантаноидов и связаны они с макрокомпонентами и большинством микроэлементов терригенного компонента минеральной части золы.

Выводы

1. Возможен эффективный контроль эволюции в количественном составе лантаноидов золы на всех стадиях технологического процесса золоулавливания.
2. Нормализация показала идентичность поведения лантаноидов в золах. Определение парных коэффициентов корреляции указывает на вероятность связи лантаноидов с макрокомпонентами и микроэлементами терригенного компонента сланцевой золы.

Авторы выражают благодарность заведующему сектором Института химии АН ЭССР доктору химических наук Ю. Л. Халдна и ведущему инженеру Р. Я. Юга за помощь, оказанную при выполнении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аарна А., Эпик И. Использование горючих сланцев в Эстонской ССР. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 7—15.
2. Таусон Л., Сутурин А., Кочнев Н. Такая богатая зола. — «Правда», 9 декабря 1985 г.
3. Пец Л. И., Ваганов П. А., Кнот И., Халдна Ю. М., Швенке Г., Шнир К., Юга Р. Я. Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 4, с. 379—390.
4. Юфа Б. Я., Голубев Н. В., Кузнецов А. Г. Требования геохимии к метрологическим параметрам аналитических методов. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1975, с. 237—243.
5. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах горных пород земной коры. — Геохимия, 1962, № 7, с. 555—571.
6. Kim I. L. Monostandard activation analysis: evaluation of the method and its accuracy. — J. Radioanal. Chem., 1981, 63, N 1, p. 121—144.
7. Gladney E. S., Burns C. E., Roelandts I. 1982 compilation of elemental concentrations in eleven United States Geological Survey rocks standards. — Geostandards Newsletter, 1983, 111, № 1, p. 3—226.
8. Rare Earth Element Geochemistry. — New York, 1984, p. 510.
9. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. — М., 1969, с. 210.

Представил А. Я. Аарна

Таллинский политехнический институт
Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию
6.05.1986

Институт физики Научно-исследовательского центра
г. Геестахт, ФРГ

**LANTHANIDES IN THE OIL-SHALE ASH
OF THE BALTIC THERMOELECTRIC POWER PLANT**

In the Estonian SSR, oil-shale ash from local power plants is used for liming acids and in the building materials industry. Its ever-increasing application suggests the need for a better knowledge of the composition of microelements contained in it.

Ash samples were taken from all main aggregates of ash collection systems. The use of neutron activation analysis enabled us to determine ten lanthanides in the ash samples. Analysis showed the composition of lanthanides to undergo changes (Table 2; Figure).

On the basis of data obtained the relationship between micro- and macroelements and the former themselves was established and their correlation factors were calculated (Table 3). The correlation factors show that lanthanides are related to Si, Ti, Al, Fe, Na, K, i. e. compounds of the terrigenous components of ash. The changes in the composition of lanthanides may be due to the volatility of the terrigenous component.

Tallinn Polytechnical Institute

Leningrad State University

Research Centre,

Institute of Physics

Gehstadt (FRG)