

Р. Р. Хуснутдинов, И. Х. Хабибуллин, В. Л. Матухин

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЯКР-СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ*

Казанский государственный энергетический университет, Российская Федерация, 420066, Республика Татарстан, Казань, ул. Красносельская, 51

Исследована чувствительность техники ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) при измерении эхо-сигналов руды, содержащей халькопирит CuFeS_2 . Показано, что сигналы квадрупольного эха наблюдаются до тех пор пока исследуемый образец занимает не меньше 10% от полного объёма соленоидальной катушки датчика спектрометра ЯКР. Использовался промышленно изготавливаемый спектрометр ЯКР Redstone со стандартным датчиком. Показано, что при дальнейшем уменьшении объёма образца отношение сигнал/шум становится меньше 1 и наблюдение возможно только при многократном увеличении количества накоплений. Библиогр. 18 назв. Ил. 4.

Ключевые слова: ядерный квадрупольный резонанс, повышение чувствительности, халькопирит, медный концентрат, физико-химические свойства рудных концентратов, портативный ЯКР.

R. R. Khusnutdinov, I. K. Khabibullin, V. L. Matukhin

SENSITIVITY OF NQR SPECTROSCOPY IN THE RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF COPPER-BEARING MINERALS

Kazan State Power Engineering university, 51, ul. Krasnoselskaya, Kazan, Republic of Tatarstan, 420066, Russian Federation

The sensitivity of technique of nuclear quadrupole resonance (NQR) in measuring of the echo signals of ore, containing chalcopyrite CuFeS_2 , was investigated. It is shown that the quadrupole echo signals are observed until the sample occupies no less than 10% of the total volume of the solenoidal coil sensor of NQR spectrometer. Industrially manufactured NQR spectrometer Redstone with the standard sensor was used. It is shown that further reduction of the volume of the sample leads to signal/noise ratio is less than 1 and the observation is only possible with a multiple increase of the number of savings. Refs 18. Figs 4.

Keywords: nuclear quadrupole resonance, improving the sensitivity, chalcopyrite, copper concentrate, physical and chemical properties of the ore concentrates, portable NQR.

Введение. Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) — один из радиоспектроскопических методов исследования локальной электронной структуры и внутренней динамики в твёрдых телах (в частности, минералах) [1, 2] — нашёл достаточно широкое применение в различных отраслях науки и промышленности, поскольку спектроскопические и релаксационные параметры, получаемые с его помощью, чувствительны даже к самым небольшим изменениям в строении сложных кристаллических соединений и позволяют получать уникальную информацию о локальных свойствах материалов в микро- и наноскопических масштабах. Кроме того, уникальные свойства спек-

* По материалам 12-й Зимней молодёжной школы-конференции «Магнитный резонанс и его приложения. Spinus-2015», 15–21 ноября 2015 г., СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия, URL: <http://nmr.phys.spbu.ru/spinus>.

Школа-конференция проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-32-10480) и ООО «Брукер».

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2016

тра ЯКР позволяют применять его в качестве паспорта вещества. Эта уникальность используется в ряде прикладных исследований. В частности, ЯКР-спектроскопия лежит в основе современных детекторов для поиска и определения типа взрывчатых веществ [3] и разработки лекарств [4], используется в высокочувствительных термометрах сверхнизких температур [5], служит в качестве метода для определения подлинности и других свойств лекарственных препаратов [6, 7], в геологоразведочных исследованиях [8, 9]. Изучение медьсодержащих минералов важно по разным причинам. С одной стороны, актуальны прикладные исследования рудных материалов, используемых в качестве природного источника меди, с другой — они интересны с точки зрения перспективного сырья для полупроводниковых элементов, высокотемпературных сверхпроводников, так как обладают необычной электронной структурой и присутствием неустойчивой валентности ионов меди [10, 11].

Целями представляемой работы являются исследование перспектив использования компактных ЯКР спектрометров для определения наличия и количества медьсодержащих минералов в пробе рудного материала на примере халькопирита CuFeS_2 и определение минимальной массы образца руды, содержащей халькопирит, которая может быть детектирована спектрометром ЯКР.

Методика выполнения эксперимента и выбор образца. Поскольку существует необходимость в быстром полевом анализе рудных пород для геологоразведочных изысканий, возможность практического применения ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном поле для данной задачи позволит собрать необходимую информацию, в частности характеристики, связывающие параметры технологического процесса со свойствами природных образцов, в зависимости от их пространственного расположения, — в корневых частях рудных тел, в центре или на краях. Так как от условий образования, например от концентрации составляющих и температуры, зависит состав образующихся минералов, то в разных областях рудного месторождения, в центре или на окраинах, может быть разный набор минералов. Применение портативного спектрометра в таком случае позволяет определить области залегания определённых минералов непосредственно в полевых условиях, измеряя параметры ЯКР образца.

Современный уровень развития электроники и систем компьютерной обработки сигналов позволяет сделать аппаратуру ЯКР достаточно компактной [12], что допускает использовать метод не только в лабораторных, но и в полевых условиях. Учёные из Королевского колледжа Лондона [7] изготовили компактный и портативный спектрометр ЯКР, используемый в качестве детектора подлинности лекарственных препаратов. Компактные приборы также разрабатывают для детектирования взрывчатых веществ [13]. Приборы такого типа состоят из следующих основных компонентов: сенсор — радиочастотная катушка, передающая система, позволяющая генерировать заданные многоимпульсные последовательности с необходимыми параметрами, приёмная система, усилитель мощности. Уровень сигналов ЯКР — порядка единиц микровольт, отношение сигнал/шум для ряда соединений — около единицы. Поэтому проблема повышения чувствительности требует решения, так как именно низкая чувствительность препятствует созданию промышленных сканеров. Основные способы решения этой проблемы заключаются в формировании специальных последовательностей (многоимпульсная последовательность спин-локинг, многоимпульсная последовательность с альтернирующими фазами), применении двух-, трёхчастотного возбуждения, использовании композитных импульсов, разработке широкополосных сенсоров, применении математических методов обработки сигнала, систем для шумоподавления и др. [14, 15]. Для повышения чувствительности при измерениях халькопирита также

использовался перенос заселённости в системе ортогональных катушек [16]. Методом повышения чувствительности был посвящён специальный выпуск журнала «Applied Magnetic Resonance», 2012, vol. 43, N 3, собравший несколько десятков публикаций.

Согласно [1], амплитуда сигнала ЯКР прямо пропорциональна количеству квадрупольных ядер в единице объёма, их гиромагнитному отношению, квадрату резонансной частоты, обратно пропорциональна температуре, а также прямо пропорционально зависит от параметров приёмной катушки — числа витков и поперечного сечения [18]. Для определения предела чувствительности было выполнено уменьшение объёма образца при неизменных параметрах приёмопередающей катушки.

В опытах использовался образец халькопирита, представляющий собой поликристаллический порошок природного минерала халькопирита CuFeS_2 , взятый из руд Талнахского месторождения (г. Норильск). Измерения проводились на многоимпульсном спектрометре ЯКР Tecmag-Redstone при комнатной температуре. Измерялась интенсивность сигналов спинового ЯКР-эха. Предварительно производилась настройка 90° и 180° -импульсов, так как результаты измерения релаксационных параметров сильно зависят от точности установки длительности радиочастотных импульсов. Сигналы квадрупольного эха измерялись после возбуждения образца двумя импульсами длительностью 4 и 8 мкс соответственно на резонансной частоте 18, 429 МГц. Интервал между импульсами — 80 мкс. Запись сигнала эха производилась в течение 320 мкс, количество точек записи — 64 с периодом дискретизации 5 мкс. Период повторения 300 мс. «Мёртвое» время, когда запись не производилась, составляло 40 мкс. Используемое число накоплений — 1000.

Масса образца, помещённого в соленоидальную катушку объёмом 2 мл, составляла 2,44 г. На рис. 1 приведён сигнал ЯКР, полученный при 1000 накоплений. Как видно на графике, отношение сигнал/шум приблизительно равно 5.

На рис. 2 приведены сигналы ЯКР при последовательном уменьшении массы пробы. Видно, что уверенно идентифицировать линию ЯКР возможно при массе образца до 10% от первоначальной. При этом отношение сигнал/шум уменьшается и в данном случае приблизительно равно 1,5. На рис. 3 показана зависимость амплитуды от массы.

Для значений сигнал/шум, близких к единице, в ЯКР используется увеличение количества накоплений. Известно, что отношение сигнала к шуму в ЯКР пропорционально квадрату количества накоплений [17, 18]. Зависимость амплитуды эха в пробах

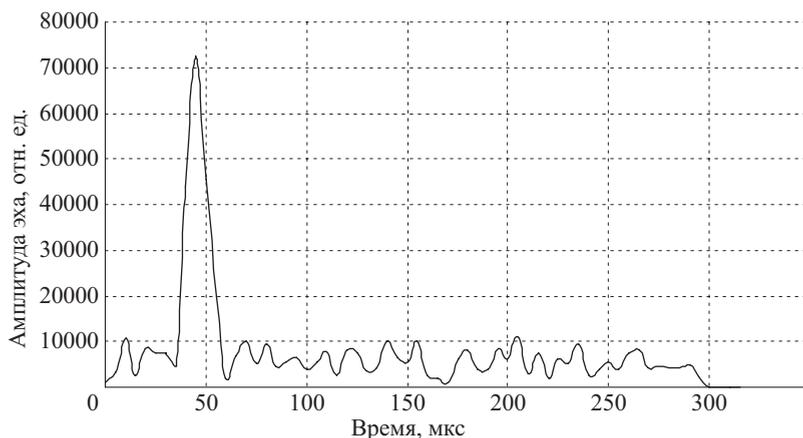


Рис. 1. Сигнал эха от образца массой 2,44 г при 1000 накоплений

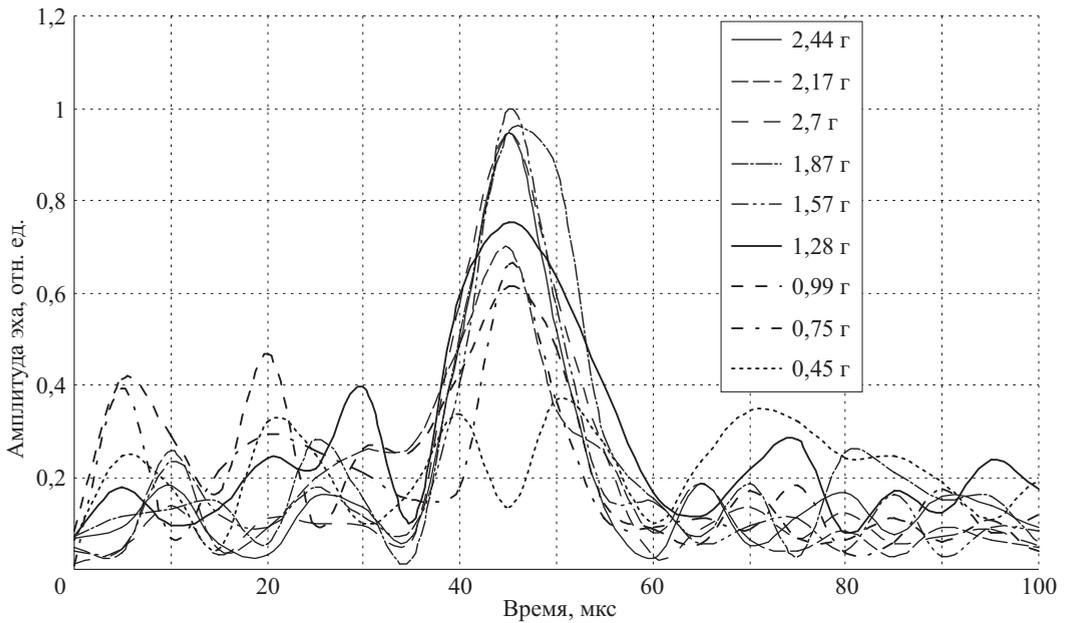
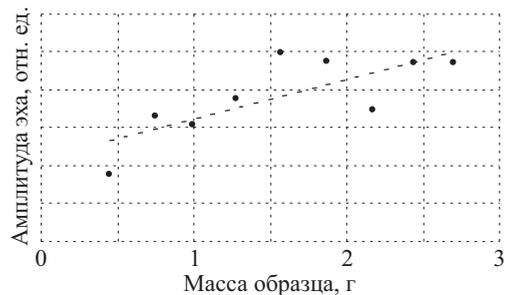


Рис. 2. Сигналы ЯКР эха образцов различной массы

Рис. 3. Зависимость амплитуды сигнала от массы образца:

точками отмечены экспериментальные значения, пунктирная линия — результат аппроксимации



массой 0,45 г от количества накоплений показана на рис. 4. Время измерения при этом возрастает. Длительность эксперимента при измерении образцов массой более 10% от общей массы первоначального образца, в котором проводились 1000 накоплений, составила 10 мин. При 20 000 накоплений время эксперимента увеличивается до 51 мин. 30 000 накоплений уже занимают время значительно больше 1 ч. Данное обстоятельство способно осложнить измерения из-за необходимости поддержания стабильной температуры, так как она влияет на частоты ЯКР.

Заключение. Показано, что ЯКР-сигналы халькопирита CuFeS_2 возможно детектировать при уменьшении массы образца до 10% от первоначальной. При этом соответственно происходило уменьшение объема образца в катушке датчика. Образец, занимающий меньший объем катушки, возможно обнаружить только при значительном количестве накоплений и, соответственно, значительном увеличении времени эксперимента. Этот факт может быть использован для выяснения условий образования руденения, палеогеографических реконструкций и прогноза осадочных рудных месторождений, разработки приборов для полевых ЯКР-измерений и способствовать исследованиям методов повышения чувствительности.

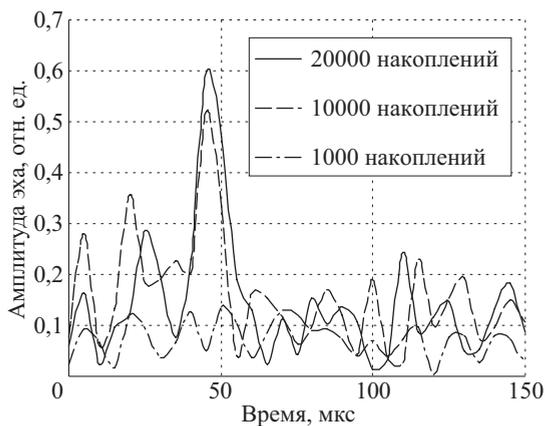


Рис. 4. Амплитуда эха образца массой 0,45 г при изменении количества накоплений

Литература

1. *Semin G. K., Babushkina T. A., Yakobson G. G.* Nuclear quadrupole resonance in chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1975. 541 p.
2. *Gainov R. R., Dooglav A. V., Pen'kov I. N., Mukhamedshin I. R., Savinkov A. V., Mozgova N. N.* Copper valence, structural separation and lattice dynamics in tennantite (fahlore): NMR, NQR and SQUID studies // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2008. Vol. 35. P. 37–48.
3. *Yinon J.* Counterterrorist detection techniques of explosives. Amsterdam: Elsevier, 2007. 433 p.
4. *Latosinska J. N.* Applications of nuclear quadrupole resonance spectroscopy in drug development // *Exp. Opin. Drug Discov.* 2007. Vol. 2. P. 225–488.
5. *Anferov V. P., Bryuchanov O. N., Grechishkin V. S., Rudakov T. N.* A nuclear quadrupole resonance thermometer with frequency locking // *J. Mol. Struct.* 1982. Vol. 83. P. 365–368.
6. *Perez S. C., Cerioni L., Wolfenson A. E., Faudone A. S., Cuffini S. L.* Utilization of pure nuclear quadrupole resonance spectroscopy for the study of pharmaceutical crystal forms // *Int. J. Pharm.* 2005. Vol. 298. P. 143–152.
7. *Barras J., Murnane D.†, Althoefer K.* et al. Nitrogen-14 nuclear quadrupole resonance spectroscopy: A promising analytical methodology for medicines authentication and counterfeit antimalarial analysis // *Anal. Chem.* 2013. Vol. 85. P. 2746–2753.
8. *Гавриленко А. Н., Старых Р. В., Хабибуллин И. Х., Матухин В. Л.* Метод ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном поле в исследовании рудных медных концентратов // *Изв. вузов. Сер. Физика*. 2014. Т. 57, № 9. С. 31–35.
9. *Gainov R. R., Dooglav A. V., Pen'kov I. N., Mukhamedshin I. R., Mozgova N. N., Evlampiev I. A., Orlova A. Yu.* Contribution of copper NQR spectroscopy to the geological studies of complex sulfides and oxides // *NATO Science for Peace and Security (B). Physics and Biophysics*. Vol. "Explosives Detection using Magnetic and Nuclear Resonance Techniques" / eds. J. Fraissard, O. Lapina. Berlin: Springer-Verlag, 2009. P. 271–287.
10. *Погорельцев А. И., Гавриленко А. Н., Матухин В. Л., Корзун Б. В., Шмидт Е. В.* Особенности распределения электронной плотности в CuFeS_2 по данным ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном поле // *Журн. прикл. спектр.* 2013. Т. 80, № 3. С. 16–23.
11. *Orlova A. Yu., Gainov R. R., Dooglav A. V., Pen'kov I. N.* A novel data on Ag_5SbS_4 and CuPbSbS_3 probed by antimony NQR spectroscopy // *Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal*. 2013. Vol. 15, N 1. P. 13101–13108.
12. *Mandal S., Song Y.-Q.* Two-dimensional NQR using ultra-broadband electronics // *J. Magn. Reson.* 2014. Vol. 240. P. 16–23.
13. *Beguš S., Jazbinšek V., Pirnat J., Trontelj Z.* A miniaturized NQR spectrometer for a multi-channel NQR-based detection device // *J. Magn. Reson.* 2014. Vol. 247. P. 22–30.
14. *Осокин Д. Я., Хуснутдинов Р. Р., Моззжухин Г. В., Рамеев Б. З.* Оптимальная фильтрация в многоимпульсных последовательностях при ЯКР-детектировании // *Журн. техн. физики*. 2014. Т. 84, вып. 5. С. 122–126.
15. *Mozzhukhin G. V., Rameev B. Z., Khusnutdinov R. R., Doğan N., Aktas B.* Three-frequency composite multipulse nuclear quadrupole resonance technique for explosive detection // *Appl. Magn. Reson.* 2012. Vol. 43, N 4. P. 547–556.

16. Lehmann-Horn J. A., Miljak D. G. AFNMR/NQR signal enhancement via population transfer // *Concepts in Magnetic Resonance (A)*. 2014. Vol. 43, iss. 5. P. 147–156.
17. Греchiшкин В. С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твёрдых телах. М.: Наука, 1973.
18. Сафин И. А., Осокин Д. Я. Ядерный квадрупольный резонанс в соединениях азота. М.: Наука, 1977.

References

1. Semin G. K., Babushkina T. A., Yakobson G. G. *Nuclear quadrupole resonance in chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1975. 541 p.
2. Gainov R. R., Dooglav A. V., Pen'kov I. N., Mukhamedshin I. R., Savinkov A. V., Mozgova N. N. Copper valence, structural separation and lattice dynamics in tennantite (fahlore): NMR, NQR and SQUID studies. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2008, vol. 35, pp. 37–48.
3. Yinon J. *Counterterrorist detection techniques of explosives*. Amsterdam, Elsevier, 2007. 433 p.
4. Latosinska J. N. Applications of nuclear quadrupole resonance spectroscopy in drug development. *Exp. Opinion Drug Discov.*, 2007, vol. 2, pp. 225–488.
5. Anferov V. P., Bryuchanov O. N., Grechishkin V. S., Rudakov T. N. A nuclear quadrupole resonance thermometer with frequency locking. *J. Mol. Struct.*, 1982, vol. 83, pp. 365–368.
6. Perez S. C., Cerioni L., Wolfenson A. E., Faudone A. S., Cuffini S. L. Utilization of pure nuclear quadrupole resonance spectroscopy for the study of pharmaceutical crystal forms. *Int. J. Pharm.*, 2005, vol. 298, pp. 143–152.
7. Barras J., Murnane D. †, Althoefer K. et al. Nitrogen-14 nuclear quadrupole resonance spectroscopy: A promising analytical methodology for medicines authentication and counterfeit antimalarial analysis. *Anal. Chem.*, 2013, vol. 85, pp. 2746–2753.
8. Gavrilenko A. N., Starykh R. V., Khabibullin I. Kh., Matukhin V. L. Metod IaMR $^{63,65}\text{Cu}$ v lokal'nom pole v issledovanii rudnykh mednykh kontsentratorov [The nuclear magnetic resonance method $^{63,65}\text{Cu}$ in the local field in research of ore copper concentrates]. *Proceedings of the Russian Universities. Ser. Physics*, 2014, vol. 57, no 9, pp. 31–35. (In Russian)
9. Gainov R. R., Dooglav A. V., Pen'kov I. N., Mukhamedshin I. R., Mozgova N. N., Evlampiev I. A., Orlova A. Yu. Contribution of copper NQR spectroscopy to the geological studies of complex sulfides and oxides. *NATO Science for Piece and Security (B). Physics and Biophysics*, vol. “Explosives Detection using Magnetic and Nuclear Resonance Techniques”. Eds J. Fraissard, O. Lapina. Berlin, Springer-Verlag, 2009, pp. 271–287.
10. Pogorel'tsev A. I., Gavrilenko A. N., Matukhin V. L., Korzun B. V., Shmidt E. V. Osobennosti raspredeleniia elektronnoi plotnosti v CuFeS_2 po dannym IaMR $^{63,65}\text{Cu}$ v lokal'nom pole [Features of distribution of electronic density in CuFeS_2 according to a nuclear magnetic resonance $^{63,65}\text{Cu}$ in the local field]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2013, vol. 80, no 3, pp. 16–23. (In Russian)
11. Orlova A. Yu., Gainov R. R., Dooglav A. V., Pen'kov I. N. A novel data on Ag_5SbS_4 and CuPbSbS_3 probed by antimony NQR spectroscopy. *Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal*, 2013, vol. 15, no 1, pp. 13101–13108.
12. Mandal S., Song Y.-Q. Two-dimensional NQR using ultra-broadband electronics. *J. Magn. Reson.*, 2014, vol. 240, pp. 16–23.
13. Beguš S., Jazbinšek V., Pirnat J., Trontelj Z. A miniaturized NQR spectrometer for a multi-channel NQR-based detection device. *J. Magn. Reson.*, 2014, vol. 247, pp. 22–30.
14. Osokin D. Ia., Khusnutdinov R. R., Mozhukhin G. V., Rameev B. Z. Optimal'naia fil'tratsiia v mnogoimpul'snykh posledovatel'nostiakh pri IaKR-detektirovanii [Optimum filtration in multipulse sequences at NQR-detecting]. *Zhurn. tekhnicheskoi fiziki. [Thechnical Physics]*, 2014, vol. 84, iss. 5, pp. 122–126. (In Russian)
15. Mozhukhin G. V., Rameev B. Z., Khusnutdinov R. R., Doğan N., Aktas B. Three-frequency composite multipulse nuclear quadrupole resonance technique for explosive detection. *Appl. Magn. Reson.*, 2012, vol. 43, no 4, pp. 547–556.
16. Lehmann-Horn J. A., Miljak D. G. AFNMR/NQR signal enhancement via population transfer. *Concepts in Magnetic Resonance (A)*, 2014, vol. 43, iss. 5, pp. 147–156.
17. Grechishkin V. S. Iadernye kvadropol'nye vzaimodeistviia v tverdykh telakh [Nuclear quadrupole interactions in solid bodies]. Moscow, Nauka Publ., 1973. (In Russian)
18. Safin I. A., Osokin D. Ia. Iadernyi kvadropol'nyi rezonans v soedineniiakh azota [Nuclear quadrupole resonance in compounds of nitrogen]. Moscow, Nauka Publ., 1977. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 30 ноября 2015 г.

Контактная информация

Хуснутдинов Рустем Рауфович — кандидат физико-математических наук, доцент;
e-mail: khrr@yandex.ru

Хабибуллин Илдар Хайдарович — кандидат физико-математических наук; e-mail: xildar@mail.ru

Матухин Вадим Леонидович — доктор физико-математических наук, профессор;
e-mail: matukhinvl@mail.ru

Khusnutdinov Rustem Raufovich — PhD, Associate Professor; e-mail: khrr@yandex.ru

Khabibullin Ildar Khaydarovich — PhD; e-mail: xildar@mail.ru

Matukhin Vadim Leonidovich — Doctor of Physics and Mathematics, Professor;
e-mail: matukhinvl@mail.ru