

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ ЕЛЕМЕНТІВ-ДОМІШОК У МІКРОКРИСТАЛАХ АКСЕСОРНИХ МІНЕРАЛІВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ З МЕТОЮ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕТРОЛОГО-ГЕОХІМІЧНОЇ, ЕНЕРГЕТИЧНОЇ ТА МЕТАЛОГЕНІЧНОЇ ЕВОЛЮЦІЇ ЗЕМНОЇ КОРИ

Розглянуто новий перспективний метод визначення концентрацій елементів-домішок у мікрокристалах акцесорних мінералів – XRF-MP/SG (single grain milliprobe X-ray fluorescence analysis). Метод зіставлений із сучасними локальними методами (EMP, PMP, SHRIMP, SXRF, LAM-ICP-MS). Запропоновано шлях вирішення проблеми XRF-MP/SG – залежності флуоресцентного випромінювання не тільки від складу мікрокристалу, а й від форми та розміру зразка, яка впливала на точність аналізу. Продемонстровано можливість використання методу для вирішення важливих теоретичних і прикладних наукових завдань.

The new promising method of trace element concentration determination in accessory minerals – XRF-MP/SG (single grain milliprobe X-ray fluorescence analysis) is considered. The method is compared with the modern microbeam methods (EMP, PMP, SHRIMP, SXRF, LAM-ICP-MS). The solution of XRF-MP/SG problem – the x-ray fluorescence dependency on microcrystal composition, form and size – is proposed. The possibilities of method application in the solution of the important theoretical and practical scientific problems are demonstrated.

Постановка проблеми. Елементний аналіз акцесорних мінералів грає важливу роль у дослідженні формування земної кори [3]. Дослідження складу мінеральних зразків ставить такі вимоги до використовуваних аналітичних методик:

- ✓ можливість аналізу малих кількостей речовини;
- ✓ швидкість аналізу;
- ✓ недеструктивність;
- ✓ низька вартість;
- ✓ прийнятна точність.

Щоб задовольнити вищенаведені вимоги, необхідний специфічний рентгено-флуоресцентний метод елементного аналізу.

Аналіз досліджень і публікацій. На сьогодні широко застосовуються такі прецизійні аналітичні методи високої чутливості й локальності ("microbeam methods"): EMP, SIMS (SHRIMP), PMP (PIXE) і LAM-ICP-MS. Вони характеризуються відносною експресністю, високою локальністю (не гірше $n \cdot 10$ мкм), низькими межами виявлення (до $n - 0,1$ ppm) і прийнятними похибками аналізу для широкого набору елементів. При всіх перевагах перераховані методи мають деякі недоліки: високу вартість устаткування (як мінімум, сотні тис. дол. США) та аналізу, деструктивність, трудомісткість препарування. З цих причин був розроблений метод, іменований XRF-MP/SG (single grain milliprobe X-ray fluorescence analysis), що має прийнятні аналітичні характеристики та позбавлений вищенаведених недоліків [5].

Раніше невирішені задачі. У першому варіанті методу XRF-MP/SG потребувала вдосконалення методична частина: не було враховано залежність характерного випромінювання від форми, розмірів та орієнтації зразка відносно пучка первинного випромінювання, використовувалось для розрахунку когерентно розсіяне випромінювання, що сильно залежить від структури зразка, потребувалося якісне програмне забезпечення, яке реалізувало б методу.

Мета статті. Метою нашої роботи є вдосконалення вищезгаданого специфічного рентгено-флуоресцентного методу, а саме:

- ✓ опис апаратного забезпечення;
- ✓ розробка вдосконаленої методики розрахунків концентрацій елементів за результатами вимірювань;
- ✓ визначення метрологічних характеристик методу.

Установка для XRF-MP/SG. Комплект аналітичного устаткування (рис. 1) для XRF-MP/SG (докладно охарактеризовано в роботі [2]) включає такі основні компоненти: 1, 2 – два різні джерела збуджуючого рентгенівського випромінювання, що дає можливість проводити

багатоелементний аналіз різних акцесорних мінералів (матриць); 3 – монохроматор; 4 – мікроскоп; 5 – Si(Li) напівпровідниковий детектор, оригінальний спектрометричний тракт (сполучений з комп'ютером). Геометрія установки розроблена таким чином, щоб максимально наблизити зразок до детектора, що забезпечує максимальну реєстрацію випромінювання (це особливо важливо для мікрооб'єктів).

Визначення K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Yb, Hf, Pb, Th, U, Zr, Nb, Ta, Mo забезпечене потужними рентгенівськими трубками з молібденовим (аналіз мінералів цирконію) і срібним (аналіз інших мінералів) анодами.

Методика аналізу у XRF-MP/SG відрізняється простою препарування та повною збереженістю зразка (поодинокі зерна мінералу розміром 20–500 мкм). Зразок вилучається з породи шляхом дроблення та/або сепарування, далі здійснюється візуальний відбір зерен під мікроскопом і наклеювання їх на тонку підкладку кювети.

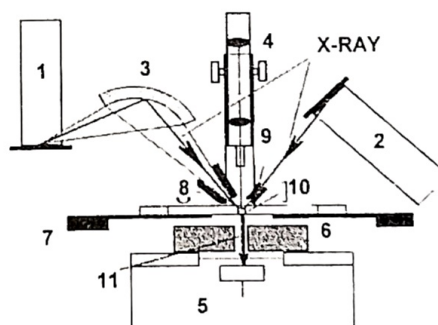


Рис. 1. Схема установки для XRF-MP/SG

Цифрами на схемі позначено: 1 – трубка з Мо анодом; 2 – трубка з Ag анодом; 3 – кристал-монохроматор; 4 – оптичний мікроскоп; 5 – Si(Li) детектор; 6 – коліматор детектора; 7 – столик мікроскопа; 8, 9 – коліматори первинного пучка; 10 – зразок; 11 – характеристичне випромінювання

Методика. Головною особливістю кількісного аналізу складу поодиноких зерен методом XRF-MP/SG є залежність потоку флуоресценції аналізованих елементів не тільки від їх вмісту, а й від розмірів (маси) та форми зерен. Параметром, що індукує величину маси зерна зручно об'єктивно визначити, є індекс маси зерна. Нижня межа значень маси зерен, для яких можливий кількісний аналіз у такому варіанті, сягає 0,1 мкг.

Концентрації хімічних елементів у поодиноких зернах визначається за інтенсивністю їхнього характеристичного випромінювання. Для цього використовується стандарт – набір зерен різних розмірів з відомими (і приблизно постійними) концентраціями заданих елементів. За стандартом будуються залежності інтенсивностей характеристичного випромінювання заданих елементів від маси зерна (аналог маси – інтенсивність "головного" мінералоутворювального елемента).

Концентрацію заданого елемента А можна розрахувати за формулою:

$$C_A = C_A^c \frac{I_A}{I_A^c(I_0)} \quad (1)$$

де C_A – шукана концентрація елемента А; C_A^c – концентрація елемента А в стандарті; I_A – інтенсивність характеристичної лінії елемента А в зерні; I_A^c – інтенсивність характеристичної лінії елемента А в стандарті для даних розмірів зерна – вимірної інтенсивності мінералоутворювального елемента I_0 .

Формулою (1) безпосередньо можна скористатись тільки за умови однакової форми зразків, тому що на інтенсивність флуоресцентного випромінювання суттєво впливає форма зерна. Для того, щоб подолати цю залежність, треба ввести поправку, що приведе інтенсивності від різних форм зерен до інтенсивності певної форми. Для цього треба провести теоретичний розрахунок інтенсивностей для різних форм зерен, що найбільш вірогідно апроксимують реальні форми. Поправку рахуємо за формулою:

$$\eta_A(m) = \frac{I_A^{teor}(m)_{form}}{I_A^{teor}(m)_{sform}} \quad (2)$$

де $\eta_A(m)$ – поправка для інтенсивності елемента А, залежно від от маси (об'єму) зерна; $I_A^{teor}(m)_{form}$ – інтенсивність елемента А від зерна форми наближеної до реальної; $I_A^{teor}(m)_{sform}$ – інтенсивність елемента А від зерна "стандартної" форми.

Таким чином, із врахуванням поправки формула (1) матиме вигляд:

$$C_A = C_A^c \frac{\left(\frac{I_A}{\eta_A(m)} \right)}{I_A^c \left(\frac{I_0}{\eta_0(m)} \right)} \quad (3)$$

де I_A^c – інтенсивність характеристичної лінії елемента А в стандарті для даних розмірів зерна "стандартної" форми; $\eta_0(m)$ – поправка для інтенсивності мінералоутворювального елемента.

Розглянемо методику на прикладі кількісного визначення вмісту елементів-домішок (Hf, Y) у поодиноких зернах цирконів. Вона полягає в калібруванні залежностей між інтенсивністю характеристичного рентгенівського випромінювання аналізованих елементів та інтенсивністю Zr, що будуються для зерен з еталонної монофракції (з відомою середньою концентрацією елементів, що нас цікавлять). Приклади використаних залежностей (із врахуванням поправок) Hf-Zr та Y-Zr наведено на рис. 2, а та 2, б (середній вміст Hf – 9285 г/т, Y – 648 г/т)

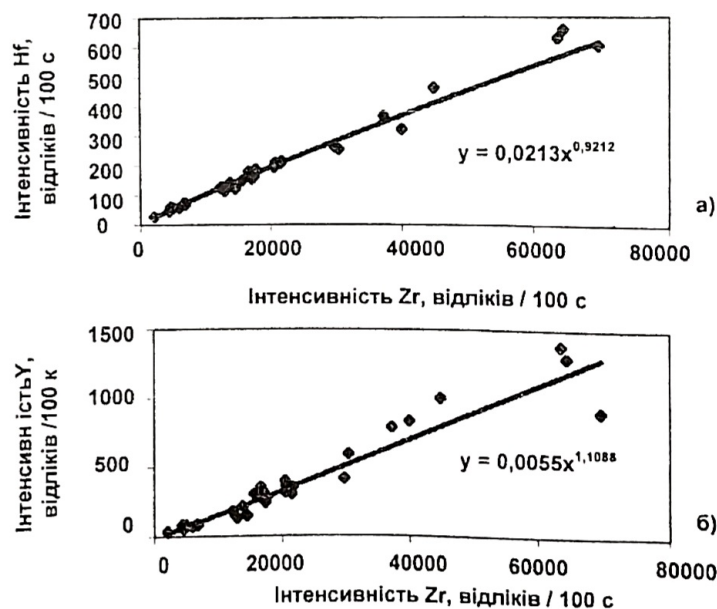


Рис. 2. Калібрувальні залежності для обчислення концентрацій

Для розрахунку інтенсивностей від зерен різних форм було написане програмне забезпечення, що розраховує інтенсивності від зерен сферичної, еліпсоїдної, циліндро-еліпсоїдної, паралелепіпедної та пірамідально-призматичної форм (наведені форми апроксимують реальні форми зерен циркону). Програма приводить виміряні інтенсивності до інтенсивності від зерна сферичної форми, будує калібрувальні залежності та розраховує інтенсивності.

Емпірична формула калібрувальних залежностей має вигляд $I_A = a(I_Z)^b$, де I_A – виміряне та скориговане (із по-

правкою на форму) значення інтенсивності флуоресценції елемента А ($A = \text{Hf, Y}$), I_Z – виміряне та скориговане (із поправкою на форму) значення інтенсивності флуоресценції цирконію, а та b – коефіцієнти. Концентрацію елемента визначаємо за формулою: $C_A = I_A C_A^0 / [a(I_Z)^b]$, де C_A – концентрація елемента А; I_A – виміряне та скориговане (із поправкою на форму) значення інтенсивності його флуоресценції; C_A^0 – вміст А в еталонній монофракції.

Отримана статистичними методами емпірична оцінка відносної похибки визначення вмісту Hf становить 6,0 %, Y – 5,7 %.

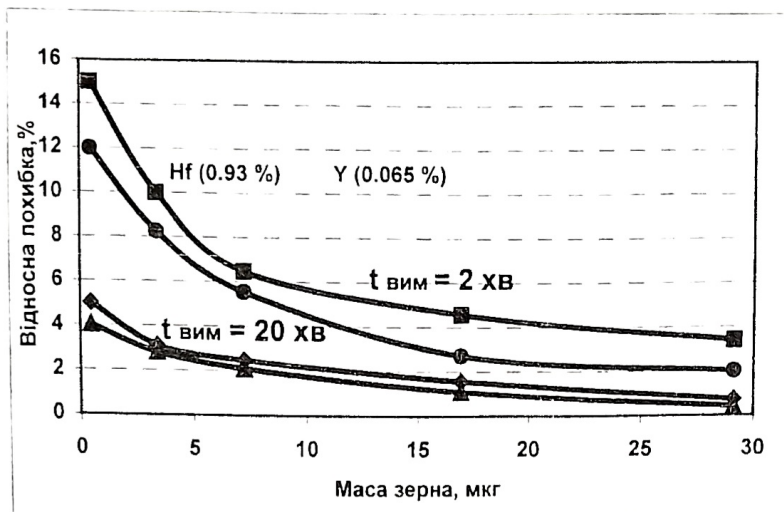


Рис. 3. Залежність похибки визначення вмісту Y, Hf у цирконах від маси зерна

Метрологічні характеристики. Оскільки зразками є мікрооб'єкти, в результаті маємо справу з низькою статистикою в спектрі, яка залежить від концентрації елемента, розмірів зерна та часу вимірювання, і це впливає на точність аналізу. Отже, важливою характеристикою методу XRF-MP/SG є відтворюваність площ піків аналітичних ліній елементів (що фактично становить випадкову похибку методу) залежно від концентрації елемента, часу вимірювання та розміру зерна. На рис. 3 наведено залежність відтворюваності площ піків L-серії Hf та K-серії Y у зернах цирконів з еталонної монофракції із середнім вмістом Hf – 9285 г/т, Y – 648 г/т. На графіку наведено залежність випадкової похибки від розмірів зерна (діапазон розмірів на графіку 40–200 мкм) та часу вимірювання. Із графіка видно, що навіть для дрібних зерен методика дозволяє одержати достатню точність при прийнятному часі виміру (приклад: для зерна розміром 40 мкм при похибці 5 % достатньо часу вимірювання 1200 с).

У середньому методика дозволяє виконувати на установці до 20 аналізів за робочу зміну, що становить приблизно 5000 аналізів за рік.

Висновки. Завдяки своїм характеристикам метод XRF-MP/SG дозволив одержати значний обсяг нових і аналітично порівнянних між собою даних про розподіл елементів-домішок у "наскрізних" апатит-цирконових асоціаціях [4], вік акцесорних мінералів [1], а також був

випробуваний для пошуку родовищ корисних копалин, зокрема для пошуків алмазонасних кімберлітових порід [3]. XRF-MP/SG як інструмент для дослідження елементів-домішок у поодиноких зернах акцесорних мінералів має такі характеристики: можливість аналізу малих кількостей речовини (мікрокристали з лінійними розмірами 20–500 мкм), висока продуктивність (до 5000 аналізів на рік), прийнятна точність (відносна похибка складає 1–12 % залежно від розміру зразка), проста пробопідготовка, недеструктивність, низька вартість. Описаний метод може бути використаний для вирішення широкого кола важливих геологічних задач.

1. Андреев А.В. Современные возможности метода общего свинца в радиогеохронологических исследованиях // Геол. журн. – 1992. – № 6. – С. 125–130.
2. Савенко С.П. Установка для исследования элемент-домішок у монокристаллических объектах малой массы методом рентгено-спектрального флуоресцентного анализа // Екол. довідки та безпека життєдіяльності. – 2005. – Вип. 25, № 1. – С. 82–85.
3. Шнюков С.Е. Геохимия элемент-домішок в найбільш розповсюджених акцесорних мінералах: Автореф. дис. ... д-ра геол. наук. – К., 2003.
4. Шнюков С.Е. Геохимическая классификация цирконов и апатитов из ведущих типов горных пород и руд: современное состояние, применение и перспективы развития // Геол. журн. – 2003. – № 1. – С. 99–103.
5. Шнюков С.Е., Андреев А.В., Белоусова Е.А., Савенко С.П. Рентгено-флуоресцентный анализ микроколичеств вещества в геохимии акцесорных минералов: исследовательские возможности в сопоставлении с локальными аналитическими методами // Минералог. журн. – 2002. – № 1. – С. 80–95.

Надійшла до редколегії 21.11.05

УДК 553.042 : 622.013.3

О. Андреева, асп., М. Курило, канд. геол. наук

ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА РУДОПРОЯВІВ ТА РОДОВИЩ БЕНТОНІТУ УКРАЇНИ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДИКИ КОЕФІЦІЄНТІВ ПРИВЕДЕННЯ

Присвячено економічній оцінці родовищ бентоніту України. Оцінку проведено з використанням методики коефіцієнтів приведення із врахуванням величини запасів, складності геологічної будови та ступеня вивченості родовищ бентоніту.

The article dedicated to economical evaluation bentonitic deposits of Ukraine. The evaluation was carried out using method of reduction coefficient. Quantity of resources, difficulties of geological structure were taken into consideration.

Постановка проблеми. Проблема геолого-економічної оцінки мінеральних ресурсів піднімалась протягом декількох десятиріч, але єдина методика цієї оцінки до сих пір не розроблена. Однією із причин є існуючі на сьогодні розбіжності в підходах до вирішення цієї проблеми. Багато уваги цьому питанню приділяється російськими геологами, що в своїх публікаціях пропонують нові та вдосконалюють існуючі методи економічної оцінки із врахуванням сучасних ринкових умов та кон'юнктури світового ринку.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Бентонітові глини України стали об'єктами вивчення провідних українських геологів Є. Лазаренко, Ю. Лекуна, Ф. Овчаренко, М. Кириченко, Л. Кириченко, В. Лебединського, М. Любки, А. Островської, Ю. Брагіна, А. Луканцев, Л. Абляєвої та інших.

Геолого-економічному аналізу мінерально-сировинної бази бентонітових глин України присвячено небагато літератури: лише розрізненні статті в журналах і збірниках