

МЕТОД РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ КОРРЕЛЯЦИЯ С ТОРИЕМ

А. Каривай^а, П. Зузаан^б, М. В. Густова^в

^а Агентство по ядерной энергии, Улан-Батор

^б Центр ядерных исследований Монгольского государственного университета, Улан-Батор

^в Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

В работе представлены результаты одновременного определения некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ) и сопутствующих элементов редкоземельных месторождений Монголии. Установлены корреляционные связи РЗЭ с торием. Для установления корреляционной зависимости между РЗЭ и торием были использованы данные рентгенофлуоресцентных, гамма-активационных и классических химических методов анализа минерального сырья.

This paper presents a simple procedure for simultaneous determination of rare earths and some trace elements in REE ores in Mongolia using energy dispersive X-ray spectrometer and describes correlation of REEs and thorium. Gamma activation, classic chemical methods and X-ray fluorescence analysis results of mineral resources were used for description of correlation.

PACS: 78.70.Ep

ВВЕДЕНИЕ

Определение редкоземельных элементов (РЗЭ) в геологических пробах имеет большое значение. Это связано с ростом потребности РЗЭ в промышленности, науке и технике. С другой стороны, РЗЭ содержат ценную информацию о породообразующих геологических процессах, которую используют в геохимических исследованиях.

Как известно, для определения РЗЭ в геологических пробах широко используются нейтроно- и гамма-активационный, классический химический, оптический эмиссионный, индуктивно связанный плазменный спектрометрический и рентгенофлуоресцентный (РФА) методы анализа [1, 2]. Каждый из этих методов имеет преимущества и недостатки в области подготовки проб, чувствительности и экспрессности определения РЗЭ в геологических пробах. Классический химический метод трудоемкий и позволяет определить только сумму РЗЭ, а спектрометрические методы с индуктивно связанной плазмой требуют сепарации матриц и предварительного обогащения проб.

Применение ядерно-физических методов позволяет значительно уменьшить трудоемкость проведения анализов, повысить их чувствительность и точность. Одним из примеров использования ядерно-физических методов является разработка методики применения РФА для определения содержания РЗЭ в геологических и технологических пробах и

продуктах, получаемых в процессе обогащения породы, содержащей РЗЭ. Актуальность применения РФА для этих целей обусловлена экспрессностью и простотой выполнения анализа, портативностью аппаратуры [3–6].

Одной из трудностей определения РЗЭ при использовании радиоизотопного источника ^{241}Am является расположение характеристических линий РЗЭ по отношению к комптоновскому рассеянию, что требует точного учета фона для определения этих элементов.

В данной работе изложена методика одновременного определения редкоземельных элементов La, Ce, Pr, Nd и сопутствующих элементов Y, Zr, Sr, Ba на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и материалы. Анализ образцов проводили на установках рентгенофлуоресцентного анализа в Центральной геологической лаборатории (ЦГЛ) Монголии и в ЛЯР ОИЯИ. В данных экспериментах применялись спектрометры с энергетической дисперсией, состоящие из многоканальных анализаторов и кремний-литиевых (Si(Li)) детекторов (с толщиной 3 мм, площадью 30 мм², толщиной бериллиевого окна 15 мкм, с разрешением 180 эВ (ЦГЛ) и толщиной 5 мм, площадью 30 мм², толщиной бериллиевого окна 25 мкм, разрешением 145 эВ (ЛЯР) на линии Mn K_α (5,9 кэВ)).

Для возбуждения рентгеновского излучения использовали стандартные радиоизотопные источники ^{109}Cd ($E = 22,16$ кэВ, $T_{1/2} = 453$ сут) и ^{241}Am ($E = 59,6$ кэВ, $T_{1/2} = 458$ лет) с активностью 20 мКи.

Для проверки точности и правильности анализа были использованы стандартные образцы состава: глинистый сланец ТВ-2, анортозит Анк, медно-молибденовая руда Су-Мо, гранит GM, полевой шпат FK, базальт BM, известняк КН, флюорит FM, апатитовая руда 2В и GSO-Cu-2.

В работе анализировались образцы руды РЗЭ месторождений Мушгиа худаг и Лугийн гол (Монголия).

Приготовление эталонов и методика измерения. Предварительные данные исследования РЗЭ в руде классическим химическим методом [7] были использованы нами в дальнейшем для уточнения диапазона концентраций отдельных элементов в рабочих эталонах. Эталоны готовились таким образом, чтобы концентрации определяемых в них элементов охватывали весь интервал концентраций в изучаемых объектах. Для приготовления серий искусственных эталонов использовались чистые окиси определяемых элементов, такие как La₂O₃, CeO₂, Nd₂O₃ и Pr₂O₃. В качестве наполнителей были взяты SiO₂ и Al₂O₃ (чистые для анализа). Окиси определяемых элементов, взятые в разных сочетаниях, смешивали в агатовой ступке в течение 15–20 мин. Искусственные эталоны с необходимыми концентрациями определяемых элементов готовились последовательными разбавлениями. В них также добавлялись мешающие анализу элементы, такие как Ba, Nb и Sr, в количестве от сотых долей до 10%.

Подготовленные пробы без предварительного взвешивания помещались в стандартные кюветы диаметром 32 мм и высотой 20 мм, дно которых закрыто майларом толщиной 10 мкм. Такой способ удобен при проведении массового анализа и является наиболее экспрессным.

Измерения характеристических линий элементов проводились в насыщенных слоях порошковых проб, истертых до 200 меш. Измерения геологических проб и стандартных образцов состава проводились в одинаковых условиях. Время измерения выбрано 600 с.

Выбор регрессионного уравнения для вычисления интенсивности и нахождения коэффициентов мешающего излучения. В исследованных образцах концентрации Ba, Sr, Nb изменяются в широких пределах. Кроме того, линии $K_{\beta 1}$ и $K_{\beta 2}$ бария и линия $K_{\beta 1}$ La совпадают с линиями $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ Pг и Nd. Следовательно, для правильного определения концентрации каждого элемента необходимо учесть взаимное влияние элементов и наложение линий.

Для точного определения интенсивности характеристической линии использовано следующее выражение:

$$I_{iA} = I_{\Sigma} - I_{нк}K_{нк} - \Sigma I_i K_{ji} - \Sigma I_j B_{ji}, \quad (1)$$

где I_{Σ} — суммарное количество импульсов, зарегистрированных в участке спектра характеристической линии элемента i ; $I_{нк}$ — количество импульсов, зарегистрированных в канале некогерентно рассеянного излучения; $K_{нк}$ — коэффициент вклада некогерентного излучения на канале i -го элемента; I_i — количество импульсов, зарегистрированных для характеристической линии j -го элемента в канале характеристической линии i -го элемента; K_{ji} — коэффициент вклада характеристической линии j -го элемента в канале характеристической линии i -го элемента; I_j — количество импульсов, зарегистрированных для характеристической линии j -го элемента в канале характеристической β -линии i -го элемента; B_{ji} — коэффициент вклада характеристической линии j -го элемента в канале характеристической β -линии i -го элемента.

Уравнение (1) решается либо с помощью систем уравнений, либо с помощью экспериментально найденных коэффициентов $K_{нк}$, K_{ji} , B_{ij} для каждого определяемого элемента. Система уравнений требует использования большого количества стандартных образцов химического состава, что является недостатком этого подхода.

В данном эксперименте с использованием ограниченного количества стандартных образцов состава и искусственно изготовленных эталонов были найдены коэффициенты вклада мешающих элементов.

Для учета вклада наложения некогерентного излучения для отдельных определяемых элементов были применены следующие искусственные эталоны: кварц SiO_2 , 3-, 5-, 9-, 20- и 30 %-е Fe_2O_3 , CaCO_3 , Al_2O_3 , CaTi, Ti и мука.

Для учета вклада рассеяния линий с большей энергией для линий определяемых элементов и интерференции β -линий на высокоэнергетические α -линии были изготовлены 1 %-е искусственные эталоны РЗЭ и сопутствующих элементов. В дальнейшем эти найденные коэффициенты были усреднены.

Вычисление концентраций. После вычисления интенсивностей характеристических линий по выражению (1) для нахождения концентраций определяемого элемента было применено следующее выражение:

$$C = \frac{I_A}{I_{нк}} \frac{1}{K_i}, \quad (2)$$

где I_A — интенсивность аналитической линии; $I_{нк}$ — величина пика некогерентно рассеянного излучения, учитывающая матричный эффект пробы; K_i — коэффициент, опре-

деляемый на основании измерения стандартного образца $K_i = \frac{I_A}{I_{нк}} \frac{1}{C_{ст}}$; $C_{ст}$ — концентрация определяемого элемента в стандартном образце.

Определение содержания тория. Для определения содержания тория в образцах использовали стандартный химический анализ [8], рентгенофлуоресцентный анализ с источником возбуждения ^{109}Cd , а также метод определения содержания тория в образцах почв в реакции (γ, n) с последующим применением рентгеновской спектроскопии [9].

В последнем случае содержание ^{232}Th определяли, регистрируя рентгеновское излучение изотопа ^{231}Th по линии с $E_\gamma = 25,65$ кэВ, получаемого по реакции $^{232}\text{Th}(\gamma, n)^{231}\text{Th}$ (β , $T_{1/2} = 25,5$ ч) при облучении гамма-квантами в течение 4 ч на микротроне МТ-25 ЛЯР ОИЯИ. Регистрацию рентгеновского излучения ^{231}Th проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре с полупроводниковым Si(Li)-детектором.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные значения найденных нами коэффициентов для вычисления интенсивности выхода аналитической линии определяемых элементов применимы для случая, когда сумма редкоземельных элементов не превышает 13 %. Месторождения с содержанием РЗЭ на уровне 13 % считаются уникальными, как, например, Томторское месторождение в России (северо-запад Республики Саха (Якутия)), содержание РЗЭ в котором в среднем от 12,8 % (в корях выветривания) до 7,98 % (в коренных рудах). В большинстве известных мировых месторождений содержание суммы триоксидов редкоземельных элементов редко превышает 1–5 % [10].

Пределы обнаружения определяемых по данной методике РЗЭ были найдены 3σ -методом. Для каждого из определяемых элементов они составили: Sr — 100 ppm, Ce, Nd, Y — 50 ppm, La, Ba, Pr, Zr — 60 ppm. Относительная ошибка определения элементов в стандартных образцах состава по этой методике в интервале концентраций 0,005–0,1 % была не более 5 %.

В табл. 1 и 2 показаны результаты РФА в стандартных образцах состава. Из таблиц видно, что результаты предложенной методики РФА хорошо согласуются с аттестованными данными для стандартных образцов.

Данная методика была использована для массового анализа РЗЭ месторождений Муш-гиа худаг и Лугийн гол [11]. В этих месторождениях преобладают РЗЭ цериевой группы, РЗЭ иттриевой группы находятся на уровне десятков ppm, поэтому рентгеновский спектрометр с энергетической дисперсией с радиоизотопным источником ^{241}Am является хорошим инструментом для определения РЗЭ с достаточным пределом обнаружения РЗЭ цериевой группы. Так как края поглощения К-линий РЗЭ цериевой группы лежат в пределах 38,931–43,531 кэВ, края сопутствующих элементов в пределах 16,106–37,410 кэВ, K_α - и K_β -линии определяемых РЗЭ и сопутствующих элементов эффективно возбуждаются излучением с энергией 59,54 кэВ от источника ^{241}Am . Полученные результаты по своей точности полностью удовлетворяют потребности массового анализа руд РЗЭ.

Кроме того, данная методика была применена при определении РЗЭ в других типах пород, в частности, в пробах почвы.

Таблица 1. Результаты определения РЗЭ в стандартных образцах состава (СОС), %

| РЗЭ | СОС KN 5750 | | | СОС GSO-Cu-2 | | |
|--------------------------------|------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|---------------------|----------------------|
| | Аттестованное значение | Измеренное значение | Относительная ошибка | Аттестованное значение | Измеренное значение | Относительная ошибка |
| La ₂ O ₃ | 0,103±0,008 | 0,10±0,01 | 1,94 | 0,00403 | < 0,006 | — |
| CeO ₂ | 0,16±0,01 | 0,160±0,005 | 1,25 | 0,0072 | 0,0063 | 12,5 |
| Pr ₂ O ₃ | 0,018±0,005 | 0,019±0,002 | 3,90 | 0,008 | 0,009 | 12,5 |
| Nd ₂ O ₃ | 0,060±0,004 | 0,062±0,003 | 1,87 | 0,029 | 0,031 | 6,9 |

Таблица 2. Результаты определения сопутствующих элементов в стандартных образцах состава, %

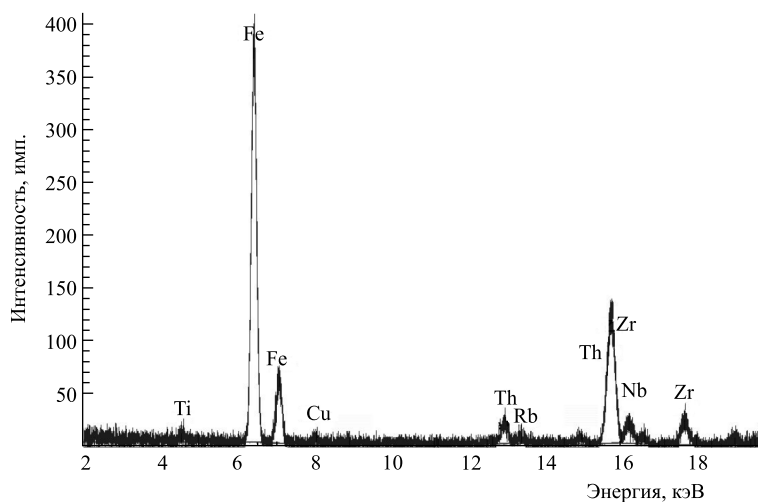
| Элементы | СОС KB 4328 | | | СОС KN 5750 | | | СОС GM 2299 | | |
|----------|------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|---------------------|----------------------|
| | Аттестованное значение | Измеренное значение | Относительная ошибка | Аттестованное значение | Измеренное значение | Относительная ошибка | Аттестованное значение | Измеренное значение | Относительная ошибка |
| Sr | 0,0122 ± 0,0001 | 0,0110 ± 0,0050 | 9,8 | 0,914 | 0,916 | 0,2 | 0,033 | 0,029 | 1,3 |
| Y | 0,00118 ± 0,00005 | < 0,005 | — | 0,0160 | 0,0170 | 6,5 | 0,0026 | < 0,005 | — |
| Zr | 0,00115 ± 0,00005 | < 0,006 | — | — | 0,0121 | — | 0,0149 | 0,0130 | 1,6 |
| Ba | 0,0842 ± 0,0020 | 0,0800 ± 0,0060 | 5,0 | 0,0026 | < 0,005 | 4,3 | 0,0340 | 0,0350 | 3,5 |

Таблица 3. Результаты РФА образца почвы В1

| Элемент | Концентрация, ppm | Ошибка, % | Элемент | Концентрация, ppm | Ошибка, % |
|---------|-------------------|-----------|---------|-------------------|-----------|
| Ag | 2,3 | 15 | Ni | 23,2 | 10 |
| Ba | 270 | 10 | Pb | 30,0 | 30 |
| Ca | 2492 | 10 | Rb | 60,0 | 7 |
| Ce | 810 | 5 | Sn | 8,0 | 10 |
| Cd | 1,1 | 30 | Sr | 21,0 | 10 |
| Cs | 7,0 | 20 | Ti | 7081,1 | 10 |
| Cu | 9 | 15 | Th | 115,0 | 5 |
| Fe | 38000 | 15 | U | 15,0 | 12 |
| K | 10000 | 5 | Zn | 44 | 15 |
| Mn | 180 | 10 | Zr | 1268,7 | 10 |
| La | 260 | 10 | — | — | — |

В табл. 3 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа (источники возбуждения ^{109}Cd и ^{241}Am) одного из образцов почвы (образец В1). В данном образце были определены редкоземельные и другие элементы, включая U и Th (всего 21 элемент). На рис. 1 и 2 показаны рентгеновские спектры данного образца, на рис. 3 — спектр образца после гамма-активации.

Из результатов табл. 3 видно, что при значительном содержании Ce и La наблюдается также и повышенное содержание Th (распространенность в земле данных элементов: Ce — 68 ppm, La — 32 ppm, Th — 12 ppm) [12].

Рис. 1. РФА-спектр образца почвы В1, возбуждение источником ^{109}Cd

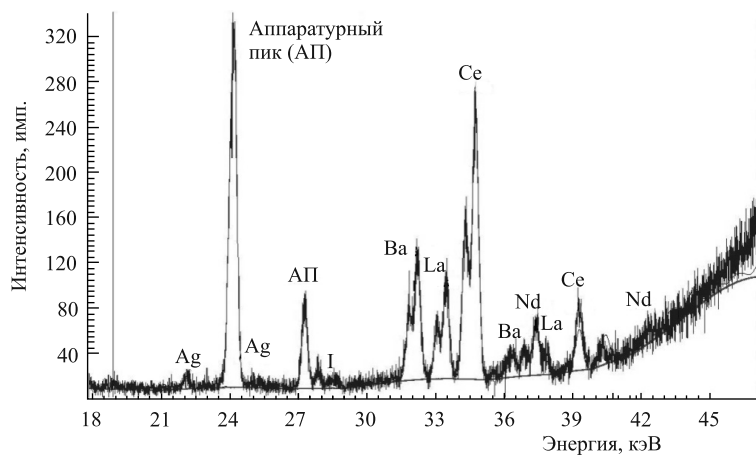


Рис. 2. РФА-спектр образца почвы В1, возбуждение источником ^{241}Am

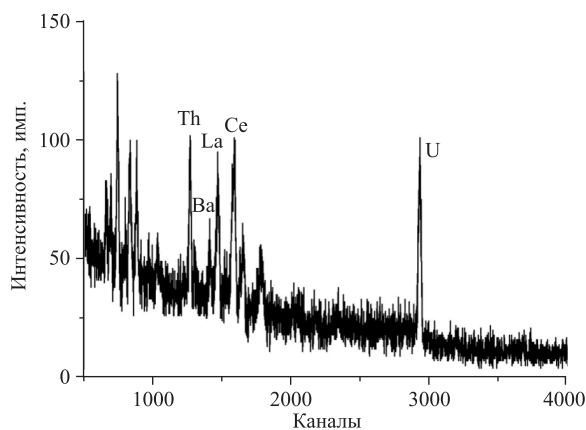


Рис. 3. Рентгеновский спектр облученного образца почвы

Корреляция РЗЭ с торием. Изучение корреляционной связи между радиоактивным элементом торием и РЗЭ имеет практическое значение в исследовании месторождений редкоземельных элементов и месторождений радиоактивных элементов. Как известно, торий по своим химическим свойствам близок к химическим свойствам РЗЭ. Собственные минералы тория — торит $(\text{Th,U})\text{SiO}_4$ и торианит ThO_2 , $(\text{Th,U})\text{SiO}_2$, которые являются основным сырьем для производства тория. С другой стороны, геологические исследования показывают, что некоторые минералы редкоземельных элементов содержат торий и уран. Торий, в основном, содержится в редкоземельных минералах, таких как синхизит $(\text{Ca,Th})(\text{Ce, La, Nd, Pr, Sm, \dots})(\text{CO}_3)_2\text{F}$, паризит $\text{Ca}(\text{Ce, La, Nd, Pr, \dots})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$, целестин SrSO_4 , целестобарит $\text{SrBa}(\text{SO}_4)$, стронцианит SrCO_3 , монацит $\text{CePO}_4(\text{Th})$, апатит $\text{Ca}(\text{PO}_4)\text{FCl}$ [13]. Содержание тория в этих минералах колеблется в пределах 0,005–10%. В монгольских месторождениях часто встречаются апатит, монацит, целестин и другие минералы. Для установления корреляционной связи между торием и суммой редкоземельных элементов были использованы данные химиче-

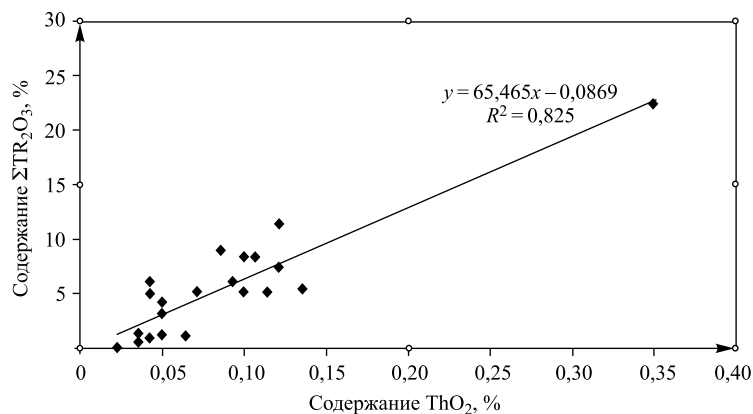


Рис. 4. Корреляционная зависимость между торием и суммой РЗЭ

ских, гамма-активационных, рентгенофлуоресцентных анализов и некоторые данные для стандартных образцов состава РЗЭ монгольских месторождений. Статистическая обработка около 50 результатов этих анализов показывает, что в интервале концентраций 0,11–22,6 % суммы РЗЭ и в интервале концентраций 0,023–0,35 % тория существует удовлетворительная линейная корреляционная связь. Корреляционная зависимость между торием и суммой РЗЭ приведена на рис. 4.

Изучение корреляционной связи между РЗЭ и торием имеет практическое значение в геологических исследованиях месторождения редкоземельных элементов. Наличие этой корреляции позволяет применить данную зависимость для качественных оценок существования месторождений РЗЭ с помощью определения тория радиометрическим методом или рентгенофлуоресцентным методом анализа, используя портативные спектрометры в полевых условиях. Эту же зависимость можно расширить на случай урановой аномалии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана экспрессная методика для массового анализа с достаточным пределом обнаружения для одновременного определения четырех редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd) и четырех сопутствующих элементов (Y, Zr, Sr, Ba) в рудах редкоземельных месторождений с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра.

Данная методика была использована для массового анализа РЗЭ месторождений Мушгун худаг и Лугийн гол.

Установлена линейная корреляция между торием и суммой РЗЭ. Данная корреляция может применяться для качественных оценок существования месторождений РЗЭ с помощью определения тория в полевых условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirkbright G. F., Sargent M. Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy. N. Y.: Acad. Press, 1974. 523 p.
2. Labrecque J. J., Bensen J. M., Van Grieken R. E. Determination of Ba, La, Ce and Nd in Lateritic Materials by Various Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Techniques and Neutron Activation Analysis // X-Ray Spectrometry. 1989. V. 15. P. 13–18.

3. *Labesque J. J., Parker W. C., Adames D.* Application of an Americium-241 Source for the Determination of Barium, Lanthanum and Cerium in Lateritic Material by X-Ray Fluorescence // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1980. V. 59, No. 1. P. 193–201.
4. *Зузаан П. и др.* Методика рентгенофлуоресцентного определения содержаний некоторых РЗЭ // *Ученые записки МонГУ.* 1997. № 3(132). УБ. С. 159–170.
5. *Zuzaan P. et al.* Development and Application EDXRF Analysis REE in Ore Samples // Тез. докл. III Всерос. и VI Сибирской конф. по спектральному анализу, Иркутск, 6–9 окт. 1998 г. С. 82.
6. *Madan Lai, Choudhury R. K., Agrawal R. M.* Optimization of Geometry for X-Ray Analysis of Rare Earth Materials // *X-Ray Spectrometry.* 1987. V. 16. P. 23–26.
7. ГОСТ 25702.10-83. Концентраты редкометаллические. Метод определения суммы редкоземельных элементов (РЗЭ) [Электронный ресурс]: TehStandart.com Открытая база ГОСТов URL: <http://tehstandart.com/gost/25702.10-83> (дата посещения 30.09.2010).
8. ГОСТ 23862.31-79. Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения тория и празеодима [Электронный ресурс]: TehStandart.com Открытая база ГОСТов URL: <http://tehstandart.com/gost/23862.31-79> (дата посещения 30.09.2010).
9. *Маслов О. Д. и др.* Определение содержания тория в образцах почв в реакции (γ, n) с применением рентгеновской спектрометрии // *Радиохимия.* 2004. Т. 46, № 4. С. 373–375.
10. Редкоземельные металлы [Электронный ресурс]: Информационно-аналитический центр Минерал ФГУНПП «Аэрогеология» [2010] URL: <http://www.mineral.ru/Facts/russia/131/293/index.html> (дата посещения 23.09.2010).
11. *Батболд Д., Уберма Я., Фортуна Б.* Отчет о результатах поисковых работ и предварительной разведки, проведенных на Лугийнголском месторождении в 1984–1989 гг. с подсчетом запасов. 1990. № 4407.
12. *Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир, 1993. 255 с.
13. *Anderson A. L.* Uranium, Thorium, Columbium, and Rare Earth Deposits in the Salmon Region. Lemhi County, Idaho: Idaho Bur. Mines and Geology Pamph. 115, 1958. 81 p.

Получено 23 ноября 2010 г.