Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, № 1, С. 35–40.

Методические особенности исследования редкометально-редкоземельных минералов методом рентгеноспектрального микроанализа

Л.Ф. Суворова[1], А.А. Конев[2], А.А. Конева[1]

[1]*Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Россия; e-mail: lsuvor@igc.irk.ru*
[2]*Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия*

Предложена методика количественного рентгеноспектрального микроанализа разрушающихся под действием электронного пучка редкометально-редкоземельных минералов. Выбраны условия возбуждения и регистрации аналитических линий, позволяющие минимизировать влияние температурного воздействия электронного зонда на аналитический сигнал. Искажение аналитического сигнала из-за эффекта взаимного наложения аналитических линий определяемых компонентов, характерное для анализируемых минералов, корректировалось с помощью коэффициентов наложения, предварительно определенных на образцах, не содержащих определяемый компонент. Оценка метрологических характеристик методики показала, что она позволяет получать на рентгеноспектральных анализаторах информацию о химическом составе редкометально-редкоземельных минералов с требуемой для минералогических исследований точностью.

На Бираинском редкометально-редкоземельном карбонатитовом рудопроявлении (север Иркутской области) выявлены жильные породы оригинального минерального состава. По главным минералам их можно назвать кордилитовыми, бенстонитовыми, норсетитовыми, торнебомитовыми, баритовыми и железисто-доломитовыми. Они содержат до 45 вес.% суммы оксидов редких земель, бария и стронция, а вместе с пятиокисью фосфора и ниобия заключают до 50% полезных компонентов. Совершенно ясно, что они представляют собой один из новых типов комплексного сырья на нетрадиционные руды.

Основным инструментом исследования химического состава минералов Бираинского рудопроявления является рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Большое разнообразие редкометально-редкоземельных минералов характеризуется микронными размерами их выделений. Часть из них, редкоземельные силикаты и карбонаты могут быть породообразующими минералами, а минералы, содержащие ниобий, чаще всего – акцессорные.

Цель данной работы – обеспечить аналитической информацией требуемого качества минералогические исследования карбонатитового рудопроявления. Для ее достижения необходимо разработать методику количественного РСМА редкометально-редкоземельных карбонатов, силикатов, оксидов и фосфатов на микроанализаторе с волновой дисперсией JCXA-733 фирмы Jeol с программным обеспечением MARSHELL [1]. Метрологические характеристики методики должны соответствовать требованиям НСАМ [2].

Основной сложностью в изучении состава таких минералов является их многокомпонентность: в состав минералов могут входить до 25 элементов, таких как Nb, Ba, Sr, Ca, Ti, Fe, Mn, Si, Al, Mg, P, Cl, F, а также U, Th, Y и 14 редкоземельных элементов с Z=57–71. Многокомпонентность состава обуславливает сложность рентгеновского спектра в результате взаимных наложений характеристических линий. В состав большинства минералов, содержащих редкометально-редкоземельные элементы, входят летучие компоненты (CO_2 или H_2O), такие минералы разрушаются под действием электронного пучка. Методические сложности и разнообразие редкометально-редкоземельных минералов приводят к тому, что хотя этой проблемой занимались многие авторы [3,4], однако в конкретной аналитической обстановке (состав и свойства исследуемых минералов, используемая аппаратура, матобеспечение и наличие образцов сравнения) разрабатываются специальные методики для отдельных групп минералов.

Подготовка образцов к анализу

Требуемая точность результатов РСМА может быть достигнута только при условии, что исследуемый образец имеет плоскую, тщательно отполированную поверхность. Кусочки породы или

© Л.Ф. Суворова, А.А. Конев, А.А. Конева

минералы заливались в эпоксидную смолу, затем образец шлифовался и тщательно полировался по методике, описанной в работе [5]. Поскольку полученные таким образом образцы являются диэлектриками, для стока электронов на их поверхность в вакууме напылялся проводящий слой углерода.

Выбор оптимальных условий анализа

Присутствие значительного количества углекислого газа (от 20 до 44 мас.%) в карбонатах приводит к интенсивному испарению вещества из точки, бомбардируемой электронами, что может привести к значительным погрешностям в результатах анализа. Этот факт является основным ограничением применения РСМА для исследования карбонатных минералов. Скорость разрушения вещества зависит от тока поглощенных электронов и плотности потока электронов, регулируемой диаметром зонда. Для выбора оптимальных условий возбуждения и регистрации аналитических линий изучены зависимости величины аналитического сигнала от времени воздействия электронного пучка на карбонаты различного состава при различных токах поглощенных электронов 10, 15, 20 нА. На рис. 1 приведены такие зависимости для редкоземельного карбоната – анкилита-(CE). Из графиков следует, что использование точечного зонда приводит к резкому изменению интенсивностей аналитических линий анализируемых элементов, особенно кальция (на 30% отн.), уже в первые секунды воздействия электронов на карбонат. При расфокусированном до 10 мкм электронном пучке разрушение карбонатов минимально и не превышает 0,25% отн. Подобные эксперименты, проведенные на редкометально-редкоземельных силикате – (торнебомите-(Ce)) и оксиде – (эшинит-(Ce)), в состав которых обычно входит несколько процентов воды, показали, что эти минералы более стойки к температурному воздействию электронного пучка, чем карбонаты. Интенсивность аналитических линий не зависит от времени счета импульсов при точечном электронном зонде. Это важно, т.к. ниобиевые минералы чаще всего – акцессорные, и их размеры обычно не превышают несколько микрон.

Эксперименты показали, что регистрацию аналитических линий целесообразно проводить при ускоряющем напряжении 20 кВ, ток зонда 20 нА, времени счета импульсов 10–20 с, диаметр электронного пучка для карбонатов не менее 10 мкм. Силикаты, фосфаты и оксиды можно анализировать при зонде 1–2 мкм, однако, если размер зерна позволяет, предпочтительно пользоваться расфокусированным зондом, т.к. некоторые редкометально-редкоземельные оксиды содержат значительное количество воды.

Изучение спектров характеристического рентгеновского излучения исследуемых минералов показало, что анализ минералов, содержащих одновременно Ti, Ba и редкоземельные элементы, сопряжен с трудностями из-за искажения аналитических сигналов в результате каскада взаимных наложений характеристических линий. Например, TiK_α-линии накладываются на BaL_α-, BaL_β-линии накладываются на CeL_α-, а LaL_β-линии наклады-

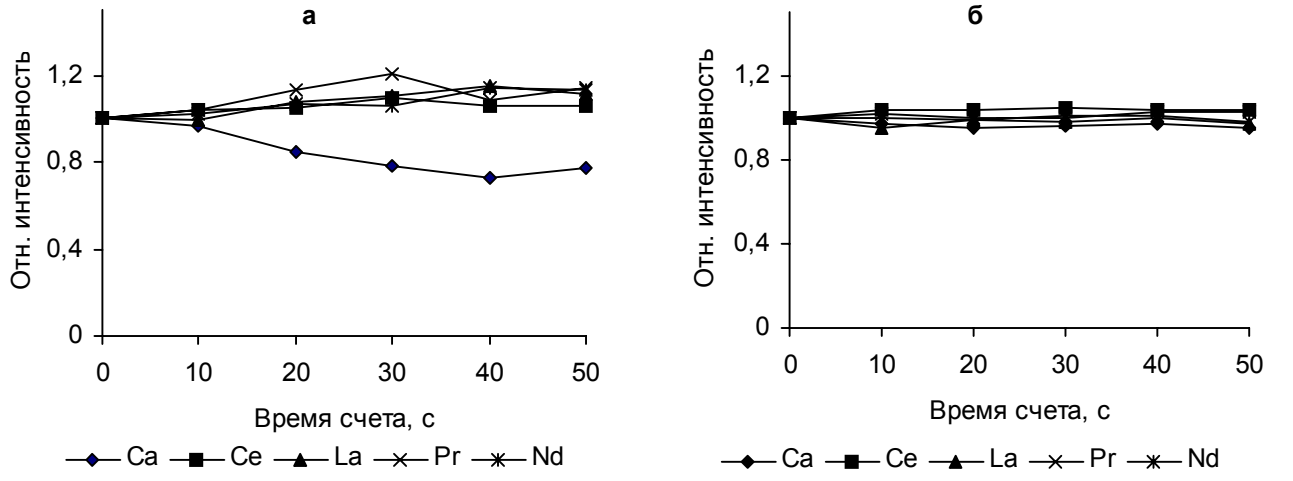

Рис. 1. Зависимость интенсивности характеристических линий определяемых элементов от времени воздействия на редкоземельный карбонат электронного пучка диаметром 1 (а) и 10 (б) мкм (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов 20 нА)

Таблица 1. Коэффициенты наложения, %

Компонент	Кристалл-анализатор	Аналитические линии				
		TiK_α	BaL_α	CeL_α	PrL_α	LaL_α
TiO_2	LiF		0,4			
	PET		3,7			
BaO	LiF	4,5		3,10		
	PET	7,0		35,36		
La_2O_3	LiF				12,83	
	PET				58,61	
CsO	LiF					3,97
	PET					16,13

ваются на PrL_α. Искажение аналитических сигналов учитывалось с помощью коэффициентов наложения, определенных на образцах, не содержащих определяемого элемента, TiO_2, $BaSO_4$ и фторидах редкоземельных элементов. В табл. 1 представлены коэффициенты наложения в расчете на 100% налагающегося компонента. Поправка на наложение линий вводилась в нулевое приближение концентраций и уточнялась в процессе расчета матричных эффектов. Фоновая составляющая аналитического сигнала рассчитывалась по формуле $N_i=N_{st}f_iA_{st}R_i/(f_{st}A_iR_{st})$, предложенной в работе [6] и реализованной авторами в матобеспечении MARSHELL. Здесь f – функция, моделирующая зависимость тормозного излучения от атомного номера и длины волны регистрируемого характеристического излучения анализируемого элемента, A – поглощение по Филиберу, R – фактор обратного рассеяния по Миклебасту, индекс i – относится к анализируемому образцу, а st – к фоновому образцу, не содержащему анализируемый элемент. В качестве фонового образца использовался Ge, т. к. его атомный номер близок к среднему атомному номеру анализируемых минералов. Из табл. 1 следует, что для регистрации аналитических сигналов перечисленных элементов предпочтительно использовать кристалл-анализатор LiF, т. к. его разрешающая способность на порядок выше, чем у кристалла-анализатора PET. Правильность такого способа коррекции аналитического сигнала на эффект взаимных наложений характеристических линий была проверена на редкоземельных минералах путем сравнения результатов анализа по L_α- линиям и свободным от наложения L_β-линиям. Получены сопоставимые результаты.

Для учета матричных эффектов использовался РАР метод [7] с массовыми коэффициентами поглощения по Маренкову [8]. Оценки, проведенные ранее для сложных карбонатов [9], показали, что он позволяет получать правильные результаты в широком диапазоне атомных номеров. Для градуировки методики использовались природные и искусственные минералы (TiO_2, $SrSO_4$, $BaSO_4$,$LiCe(WO_4)_2$, $NaLa(MoO4)_2$, $LiPr(MoO4)_2$, $LiCe(WO4)_2$, $RbNd(WO4)_2$), состав которых аттестован в Институте геологии, геофизики и минералогии СО РАН, г. Новосибирск.

Оценка метрологических характеристик методики выполнялась на редкометально-редкоземельных минералах различного состава согласно требованиям, установленным НСАМ для анализа геологических образцов. Воспроизводимость определений рассчитывалась по интервалам содержаний, не менее 10 определений на каждый интервал. Из результатов, приведенных в табл. 2, видно, что воспроизводимость измерений для всех определяемых компонентов не превышает допустимых. Значения пределов обнаружения C_{min}, установленных по критерию Кайзера с 95% доверительной вероятностью, составляют 0,1% и менее для всех анализируемых компонентов кроме редкоземельных. Для этих элементов из-за наложения линий предел обнаружения составляет 0,2–0,4%.

Оценка правильности результатов анализа редкометально-редкоземельных минералов затруднена отсутствием образцов сравнения адекватного состава. Микронные размеры выделений минералов позволяют определить их состав только локальными методами. К тому же состав отдельных зерен одного и того же минерала может отличаться из-за изоморфных замещений присутствующих компонентов, поэтому оценивался средний состав 10–12 зерен. В табл. 3 приведены средние значения результатов анализа некоторых минералов, полученные по разработанной методике на микроанализаторе JXA-733, и на растровом микроскопе JSM 5300

Таблица 2. Метрологические характеристики методики

Интервал содержаний	Относительные стандартные отклонения, %												
	$\sigma_{доп}$	S_r											
		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	SrO	BaO	Ce_2O_3	La_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3
50–69,99	0,7								0,7				
50–59,99	0,8							0,8					
40–49,99	1,0						1,0	1,0					
30–39,99	1,3	0,8					1,6	1,5		1,0			
20–29,99	1,9	0,9			1,5			1,7		1,9	1,9		
10–19,99	3,2	1,2			1,7		1,7			2,2	2,4		
5–9,99	5,0		3,4	2,9	3,5		2,7				2,8		3,0
2–4,99	6,8		4,1		4,0	3,2	4,5	4,2		5,0		4,5	4,2
1–1,99	9,0			6,4	9,1	5,9		4,5	5,4			8,7	
0,5–0,99	12,0		7,0			9,5	7,0	7,6	8,0			11,4	
0,2–0,49	17,0		22,0		20,0	20,0	9,0	8,9					
0,1–0,199	21,0		16,0		28,0			10,4	25,0				
C min, %		0,08	0,09	0,06	0,08	0,08	0,08	0,12	0,14	0,21	0,32	0,40	0,25

Примечание: S_r – относительные стандартные отклонения, характеризующие воспроизводимость методики, $\sigma_{доп}$ – допустимые стандартные отклонения для II категории количественных определений

Таблица 3. Сопоставление результатов анализа редкоземельных силикатов по предложенной методике (JXA-733) с данными электронно-зондового микроанализа (JSM 5300)

Оксид	Концентрация, % мас.					
	вестманландит-Ce		ферриалланит		торнебомит	
	JXA-733	JSM 5300	JXA-733	JSM 5300	JXA-733	JSM 5300
SiO_2	27,67	27,61	30,20	29,77	23,52	23,21
Al_2O_3	8,96	9,14	9,87	10,38	7,95	8,49
La_2O_3	15,48	15,54	10,01	9,42	21,25	21,69
Ce_2O_3	21,87	21,88	13,77	13,55	32,57	32,57
Pr_2O_3	1,36	1,06	1,13	1,00	2,31	2,08
Nd_2O_3	4,44	4,31	1,41	1,41	7,54	7,90
MgO	1,38	1,42	1,19	<0,1	0,2	<0,1
CaO	5,54	5,39	9,25	8,52	<0,08	<0,1
FeO	10,68	10,84	19,15	19,70	1,50	1,71
SrO	0,57	0,76	0,53	2,40	0,30	<0,2
Сумма	97,88	97,95	96,51	96,15	97,14	97,65

Примечание: сумма концентраций менее 100%, т.к. в минералах присутствует вода, не определяемая методом рентгеноспектрального микроанализа

с помощью спектрометра с энергетической дисперсией LINK ISIS (ИГЕМ, г. Москва). Химический состав минералов определен на разном наборе зерен минералов одной породы. Это обстоятельство позволяет сделать только полуколичественные оценки правильности методики. Тем не менее, сравнение средних значений концентраций основных компонентов с помощью t-критерия позволяет

Таблица 4. Минералы жильных пород Бираи

Название	Формула	Название	Формула
Карбонаты:		Церит	$(Ce,Ca)_9(Mg,Fe)Si_7(O,F)_{28}$
Кордилит-(Ce)	$(Na,Ca)BaCe_2(CO_3)_2F$	Бельковит	$Ba_3(Nb,Ti)_6(Si_2O_7)_2O_{12}$
Бенстонит	$(Ba,Sr)_6Ca_6Mg(CO_3)_{13}$	Вастманландит-(Ce)	$CaCe_3(Mg,Fe)_4Al_3[SiO_4]_3[Si_2O_7](OF)(OH)_2$
Норсетит	$BaMg(CO_3)_2$	*Оксиды:*	
Бастнезит-(Ce)	$(Ce,La)(CO_3)_2$	Ферсмит	$(Ca,Ce)(Ti,Nb)_2O_6$
Анкилит-(Ce)	$Sr(Ce,La)(CO_3)_2(OH)\cdot H_2O$	Колумбит	$FeNb_2O_6$
Анкилит-(La)	$Sr(La,Ce)(CO_3)_2(OH)\cdot H_2O$	Магноколумбит	$(Mg,Fe)Nb_2O_6$
Кухаренкоит-(Ce)	$Ba_2Ce(CO_3)_3F$	Эшинит-(Ce)	$(Ce,Ca)(Ti,Nb)_2(O,OH)_6$
Дациншанит-(Ce)	$Sr_3(Ce,La)(PO_4)_4(CO_3)_{3-x}(OH,F)_x$	Ниобоэшинит-(Ce)	$(Ce,Ca)(Nb,Ti)_2(O,OH)_6$
Дациншанит-(La)	$Sr_3(La,Ce)(PO_4)_4(CO_3)_{3-x}(OH,F)_x$	Ниобоэшинит-(Nd)	$(Nd,Ce)(Nb,Ti)_2(O,OH)_6$
Маккельвиит	$(Ba,Sr)(Ca,Na,Ce)(CO_3)_2H_2O$	Пирохлор	$(Ca,Na)_2Nb_2O_6(OH,F)$
Силикаты:		Бариопирохлор	$(Ba,Sr)(Nb,Ti)_2(O,OH)_7$
Торнебомит-(Ce)	$(Ce,Al)_3Si_2O_8(F,OH)$	Виджеццит	$(Ca,Ce)(Nb,Ti)_2O_6$
Ферриалланит-(Ce)	$Ce_2Fe^{3+}(SiO_4)_3OH$	Франклинит	$(Zn,Mn)Fe_2O_4$
Алланит-(Ce)	$(Ce,Ca)_2(Al,Fe^{3+})_3(SiO_4)_3OH$	*Фосфаты:*	
Ниобобаотит	$Ba_4(Nb,Ti,Fe)_8O_{16}[Si_4O_{12}]Cl$	Монацит-(Ce)	$(Ce,La)PO_4$
Баотит	$Ba_4(Ti,Nb,Fe)_8O_{16}[Si_4O_{12}]Cl$	*Сульфаты:*	
Чевкинит	$(Ca,Ce)_4(Fe^{2+}Mg)_2(Ti,Fe^{3+})_3Si_4O_{22}$	Барит	$BaSO_4$

Продолжение таблицы 4

Название	Формула	Название	Формула
Новые и предположительно новые минералы (предварительные названия и формулы)			
	Силикаты:	Бя-титанит-1	$CeNb_2Si_2O_{10}$
X1	$(Ce,Ca)_2(Al,Fe^{3+})_2[SiO_4]_3$	Бя-титанит-2	$CeNbSiO_6$
X2	$Ca_3Ce_4MgFe^{3+}{}_3Al_5[SiO_4]_8[SiO_3OH]_4$	Бя-титанит-3	$CeFe^{3+}SiO_5$
X3	$(Nd_3Ca)_4Nb_5Si_2O_{22}$		*Карбонаты:*
X4	$(Ca_3Ce)_4Nb_5Si_2O_{21}$	Sr-бенстонит	$(Sr,Ba)_6Ca_6(Ca,Mg)(CO_3)_{13}$
X5	$BaFe^{2+}{}_2Nb_2Si_2O_{11}(OH,Cl)$	кордилит-(La)	$(Ca,Na)Ba(La,Ce)_2(CO_3)_3F$
Бираит-(Ce)	$Ce_2Fe^{2+}[SiO_4]_2(CO_3)$		*Оксиды:*
Ниобочевкинит	$Ce_4Fe^{2+}Fe^{3+}(Nb,Ti)_2Si_4O_{22}$	ферсмит-(Ce)	$Ce(Ti,Nb)_2O_6$

сделать вывод, что с 95% вероятностью систематические расхождения между результатами анализа отсутствуют.

Оценка метрологических характеристик методики, выполненная на минералах различного состава, показала, что разработанная методика по воспроизводимости и правильности удовлетворяет требованиям НСАМ, т.е. позволяет получать информацию о химическом составе редкометально-редкоземельных минералов требуемого для минералогических исследований качества. Пределы обнаружения приемлемы для решения минералогических задач.

Практическое применение методики

С помощью разработанной методики изучен минеральный состав некоторых жильных пород Бираинского рудопроявления. Оказалось, что высокое содержание ниобия в породе определяется широким развитием разнообразных ниобиевых минералов. Полтора десятка различных ниобиевых минералов диагностированы. Это ниобобаотит, баотит, ферсмит, колумбит, магноколумбит, бельковит, эшинит-(Ce), ниобоэшинит-(Ce), ниобоэшинит-(Nd), пирохлор и др. Исследуемые породы отличаются также необычным разнообразием редкоземельных силикатов и карбонатов. Определен также химический состав минералов ряда арагонит – стронцианит, баритов, апатитов и амфиболов. Химические формулы минералов, входящих в состав карбонатитов, диагностированные с помощью разработанной методики, приведены в табл. 4. Часть из этих минералов – новые и предположительно новые. Бираит-(Ce) утвержден комиссией по новым минералам Международного Минералогического Общества, как новый, два карбоната – Sr-бенстонит и корделит-(La) отправлены в комиссию для утверждения, остальные минералы находятся на различных стадиях исследования.

Авторы благодарят РФФИ за поддержку исследований – грант 03-05-64158.

Литература

1. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов // Под ред. Остроумова Г. В. – Москва: Недра, 1979.
2. Лапутина И.П. Микрозонд в минералоги. – Москва: Наука, 1991.
3. Павлова Л.А., Парадина Л.Ф. Рентгеноспектральный микроанализ и его применение в минералогии. – Якутск: ЯНЦ СО АН СССР, 1990.
4. Канакин С.В., Карманов Н.С. // Тез. докл. III Всероссийской и VI Сибирской конференции по рентгеноспектральному анализу. – Иркутск. – 1998. – С. 67.
5. Маликов Ю.И. Подготовка препаратов для анализа на микрозонде. Методические рекомендации. – Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1983.
6. Карманов Н.С., Канакин С.В. // Тез. докл. IV Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу. – Иркутск. – 2002. – С. 34.
7. Pouchou J.L., Pichoir F. // Rech. Aerospat. – 1984. – **3**. – P. 13–38.
8. Маренков О.С., Комков Б.Г. Таблицы полных массовых коэффициентов ослабления характеристического рентгеновского излучения Под ред. Н.И. Комяка. – Ленинград: НПО ‘Буревестник”, 1978.
9. Суворова Л.Ф., Воробьев Е.И. // Заводская лаборатория. – 2002. – **68**, № 5. – С. 15–19.