

УДК 543.422.8

ОПЫТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

© 2023 г. Т. Г. Кузьмина^а, *, Т. В. Ромашова^а, М. А. Тронева^а, И. В. Хохлова^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kuzminatg@inbox.ru

Поступила в редакцию 23.12.2022 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 22.03.2023 г.

В горных породах основными минералами-концентраторами фтора являются в основном апатиты, амфиболы, слюды, флюориты, сфены, виллиомиты, в которых фтор находится в соединениях с Ca, Mg, Na. Выход рентгеновской флуоресценции фтора зависит от элемента, с которым он химически связан. С учетом этого фактора на прессованных таблетках получены три варианта градуировочных зависимостей для фтора, входящего в состав соединений CaF_2 , MgF_2 и NaF . Для градуировки использованы смеси данных фторидов с гранитом, базальтом и известняком. Для выбора адекватной градуировки при определении фтора в партии неизвестных проб предложено использовать результаты выборочного анализа сплавленных образцов партии.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, определение фтора, горные породы.

DOI: 10.31857/S004445022308011X, **EDN:** SHJEDM

Результаты наших предыдущих исследований [1, 2] показали, что при рентгенофлуоресцентном определении фтора в горных породах на прессованных таблетках невозможно использование единой градуировочной зависимости для определения этого элемента во всех фторсодержащих минералах. Это связано с тем, что выход флуоресценции фтора, а следовательно, и интенсивность линии $\text{FK}\alpha$ зависит от элемента, в химическом соединении с которым он состоит.

Геохимия фтора в магматических процессах наиболее подробно рассмотрена в работе [3]. Авторами показано, что основная масса фтора связана с катионами повышенной активности. В горных породах это в основном кальций, магний и натрий.

В породах с коэффициентом апаитности $K = (\text{Na} + \text{K})/\text{Al} \leq 1$ фтор фиксируется в минералах кальция и магния. При этом в ультраосновных и основных породах главные минералы-концентраторы фтора — амфиболы, слюды и апатиты. В гранитах и гранодиоритах таковыми являются слюды, амфиболы, апатиты и флюориты. В карбонатитах — амфиболы, апатиты, флюориты. В щелочных породах фтор концентрируется в амфиболах, слюдах, апатитах и сфенах.

В апаитовых магмах, перенасыщенных щелочами, где $K = (\text{Na} + \text{K})/\text{Al} > 1$ фтор главным образом связан с натрием (виллиомит и щелочной ам-

фибол). Криолит, в котором фтор также связан с натриевой минеральной фазой, встречается в породах, перенасыщенных SiO_2 , но является сравнительно редким минералом.

Таким образом, для рентгенофлуоресцентного определения фтора в горных породах на прессованных таблетках необходимо построить отдельные градуировки для соединений фтора с Ca, Mg и Na. Кроме того, при анализе неизвестной пробы необходим некий критерий, по которому можно сделать выбор в пользу той или иной градуировки.

Цель данной работы заключалась в разработке подхода к определению фтора в горных породах методом рентгенофлуоресцентного анализа (**РФА**), используя простую пробоподготовку — прессование таблеток.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре AXIOS Advanced (PANalytical B.V., Голландия), который обеспечивает возможность определения содержания широкого круга элементов от кислорода до урана в диапазоне 10^{-4} –100%. Прибор оснащен рентгеновской трубкой с Rh-анодом мощностью 4 кВт, сканирующим каналом по Соллеру с кристаллами-анализаторами (PE-002-C, PX-1, GeIII-C, LIF-200,

LIF-220) и детектирующим устройством, состоящим из проточного и отпаянного пропорциональных газовых счетчиков и сцинтилляционно-

го детектора. Условия измерения интенсивности линии $FK\alpha$ приведены ниже.

Линия	Режим рентгеновской трубки	Кристалл	Коллиматор	Пик линии, град	Фон, град	Время измерения на пике линии, с	Время измерения фона, с
$FK\alpha$	30 мА/100 кВ	PX1	550 мкм	43.105	+1.25	100	100

Фазовый анализ проб выполняли на рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония). Расшифровку рентгенодифракционных данных и фазовую диагностику образцов проводили с использованием программного пакета Smartlab Studio с подключенными порошковыми базами данных PDF-2.

Для растирания проб использовали настольную дисковую вибрационную мельницу HK40 (LGC Standards GmbH, Германия). Таблетки прессовали с помощью пресса Derimalprese DP 36 (Германия), давление прессования 70 кг/см².

Пробы для анализа готовили двумя способами:

1. Сплавление. Вместо тиглей из платины использовали доступные графитовые подложки. Пробы в соотношении 1 : 12 сплавляли со смесью метабората и тетрабората лития при 1050°C в течение 12 мин. Навеска пробы составляла 0.15 г, метабората — 0.6 г, тетрабората — 1.2 г. Полученный королек после охлаждения растирали в мельнице в течение 1 мин. Далее для уменьшения эффекта “обволакивания” в растертую пробу добавляли этанол, перемешивали в течение 5 мин стеклянной палочкой без приложения усилий, высушивали и прессовали в таблетку диаметром 3 см. Пробы перед сплавлением не прокаливали, так как в этом случае может произойти частичная потеря фтора [4]. Навеску рассчитывали таким образом, чтобы после сплавления масса пробы составила около 0.15 г. При сплавлении фтор целиком удерживается в пробе за счет щелочных плавней [5].

2. Прессование исходного материала. Пробы для анализа готовили путем прессования растертого до 200 меш исходного материала массой 300 мг в таблетки диаметром 20 мм с добавлением в качестве связующего вещества полистирола в соотношении 5 : 1. Для снижения влияния эффекта “обволакивания” после истирания пробу также отмывали этанолом.

Для градуировки использовали стандартные образцы (СО) горных пород с содержанием фтора от 0.1 до 3.5%; фториды CaF_2 , MgF_2 , NaF , Na_3AlF_6

ч. д. а. и в качестве вмещающих матриц: базальт (СМБ), гранит (СГ-1а) и известняк (КН).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проб, спрессованных из исходного материала, разработали отдельные варианты программы для определения фтора в горных породах, где этот элемент находится в соединениях с Ca, Mg и Na. На основе способа эмпирической α -коррекции получили три градуировочные зависимости. Использовали фториды CaF_2 , MgF_2 , NaF , а в качестве вмещающих матриц гранит, базальт, известняк для CaF_2 и MgF_2 ; гранит и базальт для NaF . В градуировку с CaF_2 включили СО апатитового концентрата (АК), в градуировку с NaF — криолит (Na_3AlF_6) и их смеси с гранитом и базальтом.

Градуировка на основе фторида кальция может служить для анализа флюоритов, апатитов, сфенов; градуировка на основе фторида магния — для анализа слюд, градуировка на основе фторида натрия — для анализа виллиомита, криолита. Что касается амфиболов, то здесь фтор может входить в соединения как с Ca, так и Mg и, кроме того, в щелочных амфиболах он связан с натриевой минеральной фазой.

Для того чтобы понять, какой из трех вариантов программы следует выбрать при анализе неизвестных проб из прессованных таблеток, может быть использовано несколько подходов. Первый — определить с помощью рентгенодифрактометрического анализа минеральный состав проб и, в частности, фторсодержащий минерал. Но в этом случае можно не получить однозначного ответа на поставленный вопрос. В частности, амфиболы, как указано выше, можно анализировать по каждой из трех градуировок. Второй подход — рассчитать коэффициент агаптивности, что позволит выделить пробы, которые следует анализировать по тому варианту градуировки, в котором фтор входит в состав натрийсодержащего минерала. Третий — наиболее универсальный. Из представленной на анализ партии проб следует отобрать несколько образцов (предполагая, что

Таблица 1. Параметры градуировочных кривых

Способ подготовки пробы		Диапазон содержаний F, %	Погрешность градуировки, s, %	$c_{\min}$, %	$c_{\text{н}}$, %
Сплавление + прессование		0.1–10	0.13	0.07	0.2
Прессование:	Са-форма	0.1–12.4	0.11	0.02	0.06
	Mg-форма	0.2–11	0.12	0.02	0.06
	Na-форма	0.05–11.3	0.10	0.02	0.06

минеральный состав в них подобен) и определить в них содержание фтора методом, который не зависит от минеральной структуры, например потенциометрией. Затем в тех же образцах, спрессованных непосредственно из исходного материала, определить фтор по каждому из трех вариантов градуировки, выделив тот, который дает наиболее близкие результаты. Все остальные пробы партии следует анализировать именно по этому варианту.

Мы в своей работе применили рентгенофлуоресцентный метод, но использовали более трудоемкий способ пробоподготовки, а именно: сплавление с флюсом. В этом случае уничтожается минеральная структура, разрушаются химические связи, и происходит минимизация матричных эффектов.

Для градуировки использовали таблетки, спрессованные после растирания сплавленных образцов: стандарты МО-5, ООКО-201, ООКО-203, АК, GN-A, MA-N, Миса-Fe, и смеси реактивов CaF_2 , MgF и NaF с гранитом и базальтом в соотношениях 1 : 5, 1 : 10, 1 : 20. Как и в случае спрессованных таблеток, градуировочную функцию выбирали с помощью программы эмпирической α -коррекции.

В табл. 1 представлены характеристики градуировочных кривых для всех вариантов анализа. Во всех случаях оптимальный вид градуировочных функций выбирали таким образом, чтобы обеспечить минимальное значение стандартного отклонения, характеризующего рассеяние точек относительно линии регрессии, s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum (c_{oi} - c_{\text{расч.}i})^2}{n - p}},$$

где c_{oi} — известное содержание фтора в пробе; $c_{\text{расч.}i}$ — рассчитанное содержание; n — число стандартов, используемых в градуировке; p — число используемых регрессионных параметров (наклон, свободный член, межэлементные коэффициенты).

Пределы обнаружения ($c_{\min}$) и пределы определения ($c_{\text{н}}$) фтора в горных породах рассчитали по формулам:

$$c_{\min} = 3s_{\text{ф}}c/I; \quad c_{\text{н}} = 3c_{\min},$$

где I — интенсивность линии за вычетом фона; c — концентрация элемента; $s_{\text{ф}}$ — стандартное отклонение измерений фона.

При прессовании проб непосредственно из исходного материала получили более низкие значения пределов определения, чем для образцов, приготовленных способом сплавления. Это связано с низким уровнем флуоресценции линии $\text{FK}\alpha$ при разбавлении пробы флюсом и с большей погрешностью измерений интенсивности фона.

В табл. 2 приведены допустимые коэффициенты вариации ($V_{\text{доп}}$) по третьей категории классификации [6] и полученные значения (V) для градуировочных функций, которые рассчитывали по формуле:

$$V = \frac{s}{c_{\text{ср}}} \times 100\%,$$

где s — погрешность градуировки, $c_{\text{ср}}$ — среднее значение диапазона содержаний.

При содержании фтора более одного процента погрешность по полученным градуировкам для спрессованных таблеток не превосходит допустимую (см. табл. 2), для образцов, полученных сплавлением, имеет место незначительное превышение для диапазона 1–2%. При более низких содержаниях фтора анализ следует рассматривать как полуколичественный.

Достоверность результатов, полученных с помощью предлагаемого подхода, оценивали путем анализа CO , не участвовавших в градуировках: АР и Миса-Mg (табл. 3). В АР минералом-концентратом фтора является апатит. В Миса-Mg фторсодержащий минерал определяли с помощью рентгеновской дифрактометрии. Им оказался фторфлогопит, который относится к группе слюд. Следовательно, в спрессованных таблетках эту пробу необходимо анализировать по градуировке с Mg-формой.

Предлагаемый подход применили для определения фтора в партии проб амфиболитов, в которых концентратом фтора является минерал амфибол. Выше отмечено, что в амфиболах фтор может быть связан с любым из трех элементов: Са, Mg, Na. Из всех проб этой партии приготовили спрессованные таблетки из исходного материала и определили их макросостав. Рассчитали ко-

Таблица 2. Коэффициенты вариации

Пробоподготовка	Диапазон содержаний F, %	Погрешность градуировки, V, %	Допустимая погрешность, V _{доп} , %
Сплавление + прессование	0.1–1	26	14–8
	1–2	8.6	8
	>2	4.7	6.5
Прессование	0.1–1	22	14–8
	1–2	7.3	8
	>2	3.6	6.5

Таблица 3. Результаты (%) определения фтора в стандартных образцах ($n = 3$, $P = 0.95$)

Проба	Минерал	Градуировка	Паспортное значение	Сплавленные пробы	Прессованные пробы
AP	Апатит	Ca-форма	1.09	0.95 ± 0.06	1.1 ± 0.06
Mica-Mg	Фтор-флогопит	Mg-форма	2.86	2.8 ± 0.09	2.8 ± 0.08

эффицент апгаитности. Для образцов партии он оказался в диапазоне 1.03–1.37. Следовательно, в анализируемых пробах фтор связан с натрием, и содержание фтора следует рассчитывать по третьему варианту градуировки (Na-форма). Для трех проб этой партии мы располагали данными по содержанию фтора, полученными с помощью потенциометрии. Из этих проб приготовили таблетки с использованием способа сплавления. В табл. 4 представлены результаты, полученные методами потенциометрии и РФА.

Кроме горных пород, мы располагали СО некоторых руд с известным содержанием фтора. С помощью рентгеновской дифрактометрии определили минерал-концентратор фтора – флюорит (CaF₂). Изготовили излучатели с использованием двух способов пробоподготовки. Таблетки, спрессованные непосредственно из исходного материала, анализировали по варианту градуировки с Ca-формой. Полученные результаты представлены в табл. 5.

* * *

На прессованных таблетках получены три варианта градуировочных зависимостей для определения фтора, входящего в состав соедине-

ний CaF₂, MgF₂ и NaF. Диапазон содержаний фтора составил от 0.1 до 11%, погрешности градуировок – 0.10–0.12%. Для выбора наиболее адекватного варианта программы для определения фтора в партии представленных на анализ образцов предложено использовать градуировочную зависимость, полученную на сплавленных пробах (диапазон содержаний фтора 0.1–10%, погрешность градуировки 0.13%). Для этого достаточно провести выборочный анализ нескольких образцов партии.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности предлагаемого подхода к определению в горных породах такого сложного для РФА элемента, как фтор. При этом метрологические характеристики анализа (погрешность градуировки, сходимости измерений, пределы определения) могут быть улучшены. В частности, этого можно добиться путем использования непосредственно стеклянных дисков, поверхность которых получается гладкая, без неровностей, что в РФА имеет фундаментальное значение. Кроме того, в этом случае наряду с отсутствием зависимости от крупности частиц, химических связей и минеральной структуры отсутствует и эффект “обволакивания”.

Таблица 4. Результаты (%) определения фтора в амфиболитах ($n = 3$, $P = 0.95$)

Проба	Потенциометрия	РФА	
		сплавленные пробы	прессованные пробы
1	0.13 ± 0.01	0.09 ± 0.03	0.14 ± 0.02
2	0.59 ± 0.02	0.65 ± 0.03	0.53 ± 0.02
3	0.69 ± 0.02	0.75 ± 0.04	0.62 ± 0.03

Таблица 5. Результаты (%) анализа руд на содержание фтора ($n = 3$, $P = 0.95$)

СО	Паспортные значения	Сплавленные пробы	Прессованные пробы
ГСО-150-73	3.92	3.8 ± 0.1	3.8 ± 0.1
ГСО-323-73	5.83	5.9 ± 0.2	5.9 ± 0.2
ГСО-324-73	6.7	6.5 ± 0.2	6.9 ± 0.3
ГСО-575-74	1.33	1.2 ± 0.1	1.4 ± 0.1

Точность анализа на прессованных таблетках можно повысить, а пределы определения понизить, если перейти к излучателям большего диаметра — 3–4 см. Однако для этого потребуется достаточно большое количество исходного материала — 3–4 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина Т.Г., Тронева М.А., Ромашова Т.В. Роль петрогенных элементов в возбуждении рентгеновской флуоресценции фтора // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 7. С. 636. (*Kuzmina T.G., Troneva N.F., Romashova T.V. Role of petrogenic elements in the excitation of X-Ray fluorescence of fluorine // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 7. P. 896.*)
2. Кузьмина Т.Г., Тронева М.А., Ромашова Т.В. Факторы, влияющие на результаты определения фтора в горных породах рентгенофлуоресцентным методом с использованием прессованных таблеток // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 7. С. 645. (*Kuzmina T.G., Troneva N.F., Romashova T.V. Factors affecting the determination of fluorine in rocks by X-ray fluorescence spectrometry using pressed pellets // J. Anal. Chem. 2022. V. 77. № 7. P. 874.*)
3. Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. М.: Наука, 1984. 125 с.
4. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 414 с.
5. Симаков В.А. Дис. ... докт. техн. наук. Рентгенофлуоресцентный анализ руд и продуктов их переработки при разведке месторождений. Москва: ВИМС, 2000. 252 с.
6. Стандарт отрасли. ОСТ-41-08-205-99. Методики количественного химического анализа. Москва: ВИМС, 1999. 96 с.