

ПОДГОТОВКА ЛЕГИРОВАННЫХ СТЕКЛЯННЫХ ЛИТИЙ-БОРАТНЫХ ДИСКОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД НА ПЛАВИЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ VULCAN 4

В.Я. Борходоев, С.Д. Пенъевский, О.Т. Соцкая

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт
им. Н.А. Шило ДВО РАН
685000, Магадан, Портовая, 16
borkhodoev_v@neisri.ru*

Поступила в редакцию 28 января 2013 г.,
после исправления - 20 февраля 2013 г.

Разработана методика подготовки сплавленных литий-боратных стеклянных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород на установке VULCAN 4 с соотношением массы пробы и флюса 1 : 2 с применением добавок легирующих веществ NH_4Br , NH_4F и LiF , обеспечивающих стабильное формование образцов изверженных горных пород. Установлено, что плоская верхняя поверхность стеклянного диска может служить критерием выбора оптимальной массы легирующего вещества. Исследование образцов на электронном растровом микроскопе показало, что стеклянные образцы гомогенны, локального концентрирования легирующих веществ, влияющих на распределение других элементов в них, не обнаружено. Измерения на рентгенофлуоресцентном спектрометре показали незначительное отличие интенсивностей излучения аналитических линий основных элементов от образцов с различными добавками и хорошую воспроизводимость подготовки стеклянных дисков.

Ключевые слова: горные породы, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), стеклянный литий-боратный диск, легирование.

Борходоев Владимир Яковлевич – доктор технических наук, доцент, заведующий лабораторией рентгеноспектрального анализа Северо-Восточного комплексного научно-исследовательского института им. Н.А. Шило ДВО РАН.

Область научных интересов: рентгеноспектральный анализ.
Автор 80 публикаций.

Пенъевский Станислав Деомидович – кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник Северо-Восточного комплексного научно-исследовательского института им. Н.А. Шило ДВО РАН.

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ горных пород.
Автор 40 публикаций.

Соцкая Ольга Тарасовна – младший научный сотрудник Северо-Восточного комплексного научно-исследовательского института им. Н.А. Шило ДВО РАН.

Область научных интересов: электронная микроскопия.
Автор 10 публикаций.

Введение

При определении содержаний основных породообразующих элементов в горных породах методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) необходимые показатели точности анализа можно получить, используя гомогенизированные образцы, полученные путем сплавления порошковых проб с литий-боратным флюсом [1-8]. Разбавление проб горных пород флюсом ослабляет влияние матричных эффектов для макрокомпонентов, но увеличивает нижние пределы определения микро-

элементов. Так, например, в обзоре работ по РФА горных пород [4], в основном японских исследователей, отмечено, что число определяемых элементов зависит от массового соотношения пробы и флюса при сплавлении. Если оно больше, чем 1 : 5, то с помощью стеклянных дисков, полученных после сплавления, определяют только основные породообразующие элементы. Рекомендуемое разбавление проб горных пород при сплавлении на автоматизированных установках Katanax (в 15 раз) [5] и Claisse (в 11 раз) [6] не обеспечивает достаточные пределы обнаружения для некоторых

микроэлементов. Примеры успешного решения задачи одновременного определения в горных породах методом РФА более 20 элементов приведены в работах [7, 8], посвященных РФА горных пород и минералов с минимальным разбавлением проб при сплавлении различными боратами лития. Авторы этих работ использовали массовое соотношение проба : флюс = 1 : 2, а стеклянные диски формовали вручную с помощью специальных приспособлений. Одновременное определение основных и микроэлементов из одного стеклянного диска-образца позволяет повысить точность определения всех компонентов образца за счет более полной коррекции матричных эффектов.

Целью данной работы являлась разработка методики получения сплавлением на автоматизированной установке VULCAN 4 стеклянных литий-боратных дисков из проб горных пород различного типа с невысокой степенью разбавления флюсом, исследование их гомогенности и роли легирующих добавок при сплавлении.

Аппаратура и материалы

Для автоматического сплавления порошковых проб горных пород с флюсами применена установка VULCAN 4 (HD Electronic und Elektrotechnik GmbH, ФРГ). Сплавление порошковых проб с флюсами на этой установке может производиться одновременно на 4-х газовых горелках, работающих на смеси пропана, воздуха и кислорода. Обеспечение работы установки потребовало установить вытяжной шкаф, три газовых поста (для пропана, кислорода и сжатого воздуха), газоанализатор «Хоббит-Т» (ООО «Информаналитика», Санкт-Петербург) для контроля уровня концентрации пропана и кислорода в помещении. Причем посты для кислорода и сжатого воздуха были смонтированы вне здания.

Сплавление смесей и формование излучателей на установке производится в тиглях и формах-подложках из Pt-Au сплава (95 % мас. платины, 5 % мас. золота). Объем тигля составляет 50 мл, форма-подложка рассчитана на получение стеклянных дисков диаметром 40 мм. Температуры сплавления и формования определены с помощью оптического пирометра «Проминь» (Каменец-Подольский приборостроительный завод, Украина).

Образцы - стеклянные диски измерены на рентгенофлуоресцентном спектрометре СРМ-25 (ЗАО «Научприбор», Россия) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом. Измерения интенсивности $K\alpha$ -линий элементов проведены при напряжении 50 кВ и токе 40 мА. Время измерения одного образца – 100 с.

Исследование полученных образцов литий-боратных стеклянных дисков из горных пород проведено на электронном растровом микроскопе с системой энергодисперсионного микроанализа QEMSCAN – E430 (фирма Intellection, Австралия).

Измерения проведены при ускоряющем напряжении 25 кВ. Для количественного анализа использована программа QUANTAX из программного обеспечения прибора.

Взятие навесок проб и флюса проводили на весах ВЛКТ-500-М (ЗЛГ, Россия), добавок - на аналитических весах AUX 120 (фирма Shimadzu, Япония). Для очистки тиглей и форм-подложек применяли ультразвуковую ванну УЗВ-4.0 ТТА (ООО «Сапфир», Россия).

Флюс - тетраборат лития $Li_2B_4O_7$ (квалификации «х.ч.») предварительно прокаливали в муфельной печи при температуре 400 °С в течение двух часов. Легирующие реактивы NH_4Br , NH_4F и LiF (все квалификации «х.ч.») предварительно высушивали при температуре 105 °С в течение двух часов.

Методика подготовки стеклянных боратных дисков

Пробы горных пород перед сплавлением прокаливали при температуре 1000 °С в течение двух часов. После взвешивания навески проб и флюса перемешивали в фарфоровом тигле стеклянной палочкой 5 мин.

Опытным путем подобраны временные режимы сплавления на установке VULCAN 4: предварительный нагрев - 4 мин; предварительное сплавление - 6 мин; основное сплавление - 3 мин; нагрев подложки - 3 мин; охлаждение воздушным обдувом - 6 мин.

На двух последних этапах тигли с расплавом периодически встряхиваются в течение 10 с через каждые 10 с. На последнем этапе автоматически включаются отдельные горелки для нагрева форм-подложек. После выливания расплава на форму-подложку стеклянный диск охлаждали потоком воздуха (расход 6 л/мин). Общее время подготовки одного стеклянного образца (или партии из 4-х образцов) на установке составляет 22 мин. Температуры пламени горелок для сплавления и для нагрева форм-подложек выбраны 1000 °С и 700 °С соответственно.

Масса расплава, обеспечивающая лучшее растекание в форме-подложке при разных соотношениях пробы и флюса, равна 9 г. Для формования стеклянных дисков при малых степенях разбавления использовано легирование соединениями галогенов. Реактивы вводили в смесь пробы и флюса перед сплавлением.

Результаты и их обсуждение

Боратное сплавление для целей РФА включает два этапа:

- 1 – сплавление образца;
- 2 – формование образца.

Оба этапа имеют свои особенности, но при изготовлении бездефектного стеклянного боратного диска с помощью автоматизированной установки

с тиглями и формами-подложками из Pt-Au сплава они проявляются в комплексе.

На первом этапе исследования была проведена серия опытов по получению стеклянных дисков при различных массовых соотношениях пробы и флюса, г: 1.0 : 8.0, 2.0 : 7.0 и 3.0 : 6.0 из проб разных типов изверженных и осадочных горных пород. В частности, интервал содержания SiO₂ был от 39.6 до 78.5 % мас., а Fe₂O₃ (общее) – от 1.9 до 20.9 % мас. При массовом соотношении пробы и флюса 1.0 : 8.0 образцы из всех типов пород легко формовались и получались однородные стеклянные диски. При переходе к массовому соотношению 2.0 : 7.0 стеклянные диски также формовались, однако количество материала, остающегося в тигле после литья, возросло. При дальнейшем увеличении доли пробы в сплаве, т.е. при массовом соотношении проба : флюс = 3.0 : 6.0, расплавы некоторых типов пород плохо выливались из тигля, и после формования диски с трудом отделялись от формы-подложки. Кроме того, иногда происходило растрескивание диска при остывании. В основном эти нежелательные эффекты проявлялись для проб с высокими содержаниями SiO₂ (свыше 70 % мас.) и Fe₂O₃ (свыше 9 % мас.). Сравнение интенсивностей аналитических линий для большинства основных элементов показало, что при более высоком разбавлении проб (1 : 8) интенсивности уменьшались в три раза по сравнению с минимальным разбавлением пробы (3 : 6). Поэтому для достижения низкого предела обнаружения содержаний элементов с использованием боратных стекол были выбраны массовые соотношения проба и флюс, г: 2.0 : 7.0 и 3.0 : 6.0.

Как средство против прилипания расплава к тиглям и формам-подложкам использовано легирование. Этот способ широко применяется

в технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов для придания стеклам определенных физических и химических или механических свойств [9].

В качестве легирующих добавок использованы NH₄Br, NH₄F и LiF, как и в работе [3]. Добавки этих веществ в расплав не только способствуют более легкому его выливанию из тигля и отделению диска от формы-подложки, но также влияют на рельеф верхней поверхности диска. Недостаточное количество добавки приводит к появлению вогнутой поверхности стеклянного диска, а избыточное – к выпуклой. Поэтому плоская верхняя поверхность диска служила критерием выбора оптимальной массы добавки. В результате проведенных опытов установлено, что для литий-боратных стекол из проб горных пород при массовых соотношениях проба : флюс 2.0 г : 7.0 г и 3.0 г : 6.0 г достаточно добавки 0.05 г NH₄Br, NH₄F или 0.25 г LiF.

Подготовленные образцы из проб гранита и габбро измерены на рентгеновском спектрометре СРМ-25. Эти породы выбраны как наиболее отличающиеся по химическому и минералогическому составу.

Результаты измерений интенсивностей SiKα-, AlKα-, KKα- и FeKα-линий на спектрометре двух образцов состава с различными разбавлениями и добавками приведены в табл. 1. Погрешности измерения (доверительные интервалы), найдены из 9 измерений стеклянного образца, приготовленного из стандарта состава горной породы СКД-1 для доверительной вероятности 0.95. Интенсивности Kα-линий Si, Al, K и Fe от стеклянных боратных дисков из гранита и габбро при массовом соотношении проба : флюс = 1 : 2 больше, чем при их соотношении 1 : 3.5 в среднем в 1.4, 1.5, 1.3 и 1.1 раза соответственно. Из этих данных виден значительный

Таблица 1

Интенсивности SiKα-, AlKα-, KKα- и FeKα-линий от стеклянных литий-боратных дисков из гранита и габбро при разных разбавлениях с различным легированием, измеренные на спектрометре СРМ-25

Порода	Массовое соотношение проба : флюс, г	Добавка, г	Интенсивности Kα-линий, импульс·10 ³			
			Si	Al	K	Fe
Габбро	2.0 : 7.0	LiF, 0.25	44.2	7.9	73.3	62.9
		NH ₄ Br, 0.05	45.9	8.1	72.5	64.9
		NH ₄ F, 0.10	44.9	8.3	74.4	65.7
	3.0 : 6.0	LiF, 0.25	62.0	11.5	94.6	76.7
		NH ₄ Br, 0.05	67.2	12.3	98.4	75.3
		NH ₄ F, 0.05	65.2	11.9	96.9	74.7
Гранит	2.0 : 7.0	LiF, 0.25	101.5	13.9	122.0	3.5
		NH ₄ Br, 0.05	106.3	15.0	124.7	3.5
		NH ₄ F, 0.05	106.9	14.8	125.9	3.5
	3.0 : 6.0	LiF, 0.25	139.3	21.2	152.5	4.0
		NH ₄ Br, 0.05	145.0	22.1	154.6	4.0
		NH ₄ F, 0.05	144.2	21.9	155.6	4.0
Погрешность измерения, импульс·10 ³			0.9	1.0	0.8	0.3

Таблица 2

Погрешности подготовки литий-боратных стеклянных дисков: относительные СКО s_r и допустимые относительные СКО $s_{r,д}$ [10], соответствующие содержаниям оксидов в габбро и граните

Оксид	Габбро		Гранит	
	s_r , %	$s_{r,д}$, %	s_r , %	$s_{r,д}$, %
Na ₂ O	1.6	8.0	1.3	8.0
MgO	0.9	6.5	2.4	13
Al ₂ O ₃	0.9	3.5	0.2	3.5
SiO ₂	0.8	1.0	0.5	0.7
P ₂ O ₅	0.8	9.3	2.4	24
K ₂ O	0.9	12	0.3	8.0
CaO	0.8	5.0	0.4	9.0
TiO ₂	0.6	7.0	0.2	11
MnO	1.0	11	0.4	17
Fe ₂ O ₃	0.9	2.1	0.7	10

рост интенсивностей для SiK α -, AlK α -линий при уменьшении степени разбавления пробы флюсом. Влияние добавок на интенсивности аналитических линий проявилось только в случае добавки 0.25 г LiF. Интенсивности SiK α -, AlK α -линий от образцов с такой добавкой немного ниже, чем от образцов с другими добавками. По-видимому, добавка такой массы увеличивает степень разбавления пробы флюсом, и, как следствие, влечет снижение интенсивностей этих линий. Наиболее тяжелым из элементов, входящих в состав легирующих добавок, является Br, однако интенсивности от образцов, содержащих 0.05 г NH₄Br, незначительно отличаются от интенсивностей от тех же образцов с другими добавками.

Ф. Клясс [3] объясняет действие использованных добавок следующим образом. Так, например, LiF, считает он, вопреки сложившемуся мнению, выступает не как псевдооживитель, а образует частично тонкую пленку, помогающую расплаву легко выливаться в форму-подложку. Фторид и бромид аммония, введенные в расплав,

разлагаются, частично испаряются и реагируют с флюсом, формируя пленку LiF и LiBr на поверхности расплава. Толщина пленки оценивается им в 3 нм при сплавлении 1 г цемента с 5 г флюса и 1 г LiF образца в течение 8 мин.

Для оценки погрешности приготовления образцов по описанной методике проведен эксперимент по плану однофакторного дисперсионного анализа [10]. Из каждого типа исследуемых горных пород (габбро и гранит) сплавлены по 7 стеклянных дисков при массовом соотношении пробы и флюса 3.0 г : 6.0 г с добавкой 0.05 г NH₄Br. Образцы измерены по два раза на спектрометре СРМ-25 и определены интенсивности K α -линий основных порообразующих элементов. Рассчитанные погрешности подготовки стеклянных дисков – относительные среднеквадратические отклонения (СКО) и соответствующие содержаниям оксидов в габбро и граните допустимые относительные СКО из ОСТа [11] приведены в табл. 2.

Из этих данных следует, что погрешности подготовки стеклянных литий-боратных дисков для всех оксидов, за исключением оксида кремния, намного меньше допустимых. Погрешность подготовки для SiO₂ также удовлетворяет требованиям ОСТ.

Гомогенность полученных литий-боратных стеклянных дисков из горных пород изучали на электронном растровом микроскопе QEMSCAN-E430. Исследованы те же контрастные по химическому составу образцы горных пород: гранит и габбро. В образец гранита при соотношении пробы и флюса 3.0 г : 6.0 г было добавлено 0.25 г LiF. В образец габбро, полученный при соотношении пробы и флюса 2.0 г : 7.0 г, было добавлено 0.05 г NH₄Br. Изображения в обратно рассеянных электронах различных участков стеклянных дисков не выявили заметных отклонений среднего атомного номера по их поверхности.

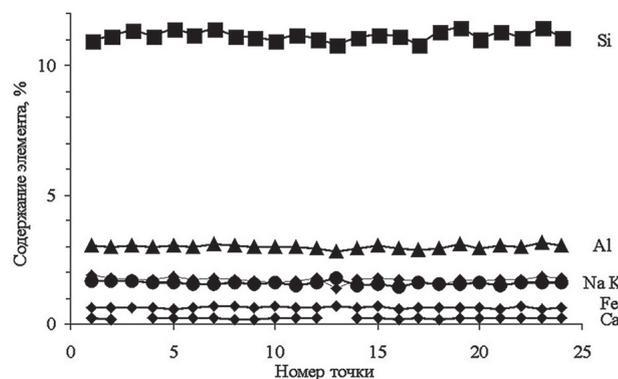


Рис. 1. Содержание элементов в точках поверхности вдоль диаметра стеклянного литий-боратного диска из гранита (расстояние между точками анализа 1.5-2 мм)

Кроме того, по поверхности образцов были сделаны количественные определения основных элементов в 25 точках, находящихся примерно на равных расстояниях на линии поперек образца. Результаты этих измерений приведены на рис. 1, 2. В табл. 3 даны содержания элементов, определенные в образцах, и показатели точности измерений: СКО – s и относительные СКО – s_r .

Несмотря на различие содержаний элементов, степеней разбавления и легирующих реактивов, СКО имеют почти одинаковые значения, за исключением Fe. Большое значение СКО для этого элемента обусловлено его локальным концентрированием в некоторых точках (рис. 2). Возможной причиной этого может быть недостаточное растворение флюсом одного из железосодержащих минералов, входящих в состав габбро (эгирин, гиперстен, магнетит, ильменит). Поскольку в этих же точках концентрируется Si, то эти минералы либо гиперстен, либо эгирин.

Сканирование нескольких локальных участков размером примерно 2 мм показало высокую однородность образца. На рис. 3 показаны профили одного из таких участков образца из габбро по $K\alpha$ -

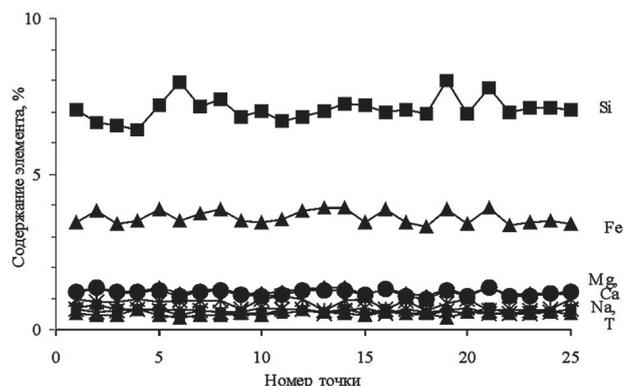


Рис. 2. Содержание элементов в точках поверхности вдоль диаметра стеклянного литий-боратного диска из габбро (расстояние между точками анализа 1.5-2 мм)

линиям B, Al, Si и Fe, а также изображение участка в обратно рассеянных электронах.

Стеклянный диск из гранита при соотношении пробы и флюса 3.0 г : 6.0 г с добавкой 0.25 г LiF характеризуется лучшей однородностью, чем диск из габбро. Однако в нем обнаружено небольшое количество частиц тетрабората лития размером примерно 50-100 мкм в поперечном сечении. Попадание одной из них на линию сканирования

Таблица 3

Результаты определения содержаний элементов в стеклянных литий-боратных дисках и показатели точности этих измерений на приборе QEMSCAN

Порода	Показатель	Элемент					
		Na	Al	Si	K	Ca	Fe
Гранит	Содержание, % мас.	1.71	2.90	11.2	1.58	0.22	0.63
	s , % мас.	0.11	0.07	0.2	0.07	0.02	0.03
	s_r , %	6.5	2.5	1.7	4.1	8.6	4.7
Габбро	Содержание, % мас.	0.59	1.22	3.6	0.60	0.51	7.09
	s , % мас.	0.09	0.09	0.2	0.06	0.07	0.38
	s_r , %	14.5	7.6	6.0	10.5	13.5	5.3

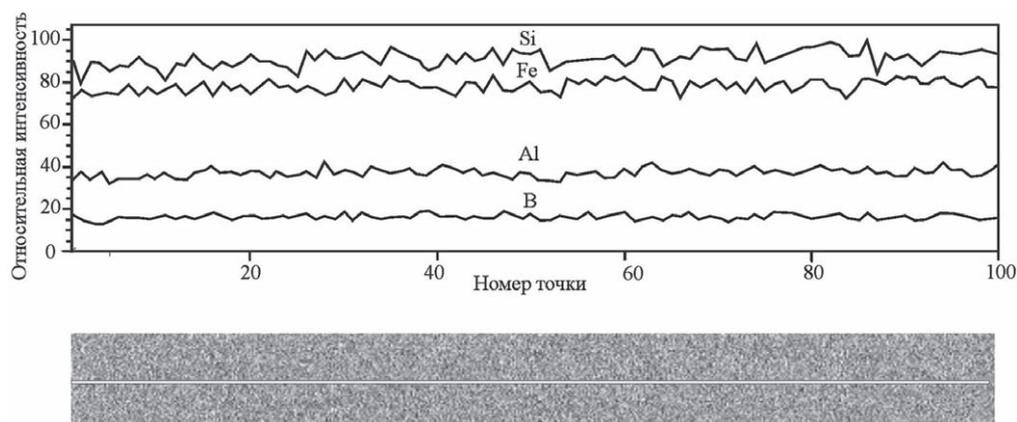


Рис. 3. Интенсивности $K\alpha$ -линий B, Al, Si и Fe по профилю длиной 2164 мкм и изображение участка поверхности стеклянного литий-боратного диска из габбро в обратно рассеянных электронах (белая линия – линия сканирования)

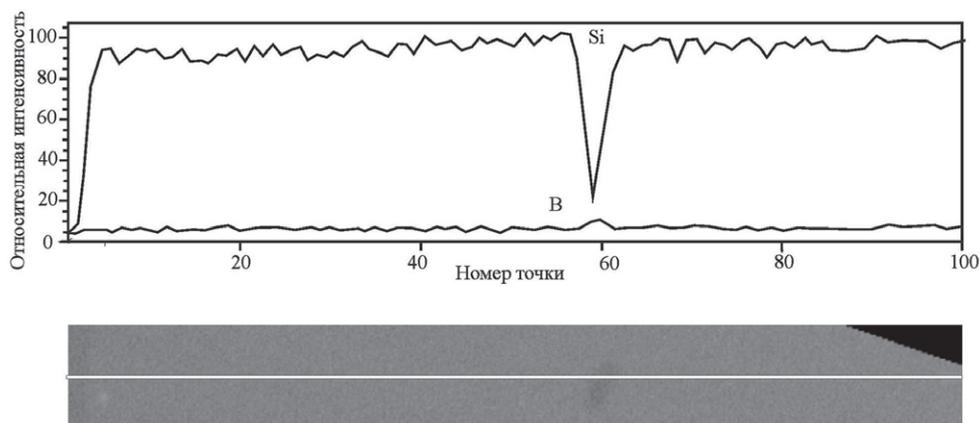


Рис. 4. Интенсивности $K\alpha$ -линий В и Si по профилю длиной 2561 мкм и изображение участка поверхности стеклянного литий-боратного диска из гранита в обратно рассеянных электронах (белая линия – линия сканирования)

повлекло резкое уменьшение интенсивности $SiK\alpha$ -линии и небольшое повышение интенсивности $BK\alpha$ -линии (рис. 4). Интенсивность $FeK\alpha$ -линии по этому же профилю не изменяется. Это показывает, что частица флюса лежит в поверхностном слое образца.

Образцы с добавкой NH_4Br просканированы по поверхности образца с измерением $K\alpha$ -линии брома. Локального концентрирования Br в стеклянных дисках не выявлено и, таким образом, он не повлиял на распределение других элементов, т.е. на гомогенность образцов.

Выводы

Разработана методика подготовки сплавленных литий-боратных стеклянных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород на установке VULCAN 4 с соотношением массы пробы и флюса 1 : 2 с применением добавок легирующих веществ NH_4Br , NH_4F и LiF , устраняющих прилипание расплава к тиглю и форме-подложке.

Опытным путем установлено, что плоская верхняя поверхность стеклянного диска может служить критерием выбора оптимальной массы легирующего вещества.

Измерения на рентгенофлуоресцентном спектрометре показали незначительное отличие интенсивностей излучения аналитических линий основных элементов от образцов с различными добавками и хорошую воспроизводимость подготовки стеклянных дисков.

Исследование образцов на микроуровне с помощью электронного растрового микроскопа показало, что локального концентрирования легирующих добавок, влияющих на распределение других элементов, в них нет, и гомогенность стеклянных образцов в целом удовлетворительная.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, 1984. 225 с.
2. Norrish K., Hutton J.T. An accurate X-Ray spectrographic method for the analysis of wide range of geological samples // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1969. V. 33, № 4. P. 431-453.
3. Claisse F., Blanchette D.S. Physics and Chemistry of Borate Fusion for X-Ray Fluorescence Spectroscopists. Fernand Claisse Inc. Publ. 2008. 134 p. (ISBN 09735879-0-3).
4. Nakayama K., Nakamura T. Calibrating standards using chemical reagents for glass bead X-ray fluorescence analyses of geochemical samples // *X-Ray Spectrom.* 2008. V. 37, № 3. P. 204-209.
5. [Электронный ресурс]: [http://www.katanax.com/cgi/show.cgi? aboutfusion.l=en.html](http://www.katanax.com/cgi/show.cgi?aboutfusion.l=en.html) / сайт фирмы "Katanax" (дата обращения: 11.02.2013).
6. [Электронный ресурс]: [http://www.claisse.com/en/medias/fichiers/ nouvelles/claisse_application_note_rf_cement_m4_fusion_sample_preparation_36.pdf](http://www.claisse.com/en/medias/fichiers/nouvelles/claisse_application_note_rf_cement_m4_fusion_sample_preparation_36.pdf) / сайт фирмы "Claisse" (дата обращения: 11.02.2013).
7. Eastell J., Willis J.P. A low dilution fusion technique for analysis of geological samples. 1 - method and trace element analysis // *X-Ray Spectrom.* 1990. V. 19, № 1. P. 3-14.
8. Johnson D.M., Hooper P.R., Conrey A.M. XRF Analysis of Rocks and Minerals For Major and Trace Elements on a Single Low dilution lithium tetraborate fusion // *Adv. X-Ray Anal.* 1997. V. 41. P. 843-867.
9. Мулеванов С.В. Структурно-химические и технологические основы фосфатного легирования силикатных стекол. Дис. ... д-ра техн. наук. Белгород, 2010. 410 с.
10. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. 247 с.
11. ОСТ 41-08-205-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация и утверждение. М.: ВИМС, 2004. 105 с.

VULCAN 4 FUSED LITHIUM-BORAX GLASS BEADS IN XRF OF ROCKS

V.Ya. Borkhodoev, S.D. Penievsky, O.T. Sotskaya

*North-East Interdisciplinary Science Research Institute n.a. N.A. Shilo,
Far East Branch, Russian Academy of Sciences
685000 Magadan Portovaya 16
borkhodoev_v@neisri.ru*

A new fusion method is developed using VULCAN 4 plant to make lithium-borax glass beads for XRF analysis of rocks. The sample-flux mass ratio is 1:2; the NH_4Br , NH_4F and LiF alloying additions are used to provide for a sustained molding process of igneous rocks. As it is established, the upper flat surface of the glass bead can be a criterion for the optimal mass of alloying substance. According to the results of electron scanning of samples, glass beads are homogeneous and do not contain any alloying substance, which could affect the distribution of other elements. According to the XRF spectrometer measurements, the principal elements of rocks and samples with different additions display some insignificant difference in their analytical line intensities. Preparation of glass beads is a well-reproduced process.

Key words: rocks, XRF analysis, glass lithium-borax bead, alloying.