

***РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ Ta В ГОРНЫХ ПОРОДАХ РАЗНООБРАЗНОГО СОСТАВА**

Д.С. Суворова, Е.В. Худоногова, А.Г. Ревенко

*Институт земной коры СО РАН
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, Лермонтова, 128
x.ray.darya@gmail.com*

Поступила в редакцию 13 декабря 2013 г.
после исправления – 24 января 2014 г.

Представлена методика количественного определения малых содержаний тантала в различных типах горных пород, разработанная с использованием рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного спектрометра TIGER фирмы Bruker AXS (Германия). Выбраны оптимальные условия для регистрации характеристического излучения тантала и фоновых позиций. В качестве аналитической линии использована $TaL\beta_1$ -линия. С целью повышения точности определения содержания Ta учтён вклад постороннего излучения в экспериментальную интенсивность аналитической линии. Анализируемый материал массой 1-2 г прессовали в таблетки с помощью полуавтоматического гидравлического пресса HERZOG НТР-40. Проведённые метрологические исследования показали, что точность определения содержаний тантала по разработанной методике соответствует требованиям, предъявляемым к методикам III категории точности. Пределы обнаружения Ta, рассчитанные с использованием интенсивностей рассмотренных линий $TaL\alpha$ и $TaL\beta$, составили 3.1 и 2.6 ppm соответственно. Выполнено количественное определение содержания Ta в гранитных пегматитовых образцах. Дополнительно для образцов с наибольшим содержанием Ta проведено исследование методом порошковой дифракции, а также выполнен микронзондовый рентгеноспектральный анализ. Рентгенофазовый метод оказался не чувствительным для обнаружения минеральной фазы тантало-ниобатов, в то время как микрорентгеноспектральный анализ позволил обнаружить её присутствие в зёрнах турмалина.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ горных пород, определение Ta, наложение линий, способ эмпирических поправок, рентгенофазовый анализ.

Суворова Дарья Сергеевна – аспирант, инженер Аналитического центра Института Земной коры СО РАН.

Область научных интересов – аналитическая химия, рентгеноструктурный, рентгенофлуоресцентный анализ.

Автор 1 публикации.

Худоногова Елена Васильевна – главный специалист подразделения Аналитического центра Института Земной коры СО РАН.

Область научных интересов – рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов и продуктов производственной деятельности человека, техногенные грунты.

Автор 25 научных публикаций.

Ревенко Анатолий Григорьевич – доктор технических наук, заведующий Аналитическим центром Института Земной коры СО РАН.

Область научных интересов – рентгенофизика, рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов и объектов, имеющих археологическую, историческую или художественную ценность.

Автор более 300 научных публикаций.

Рентгенофлуоресцентное определение Ta (обзор)

Необходимость определения тантала в горных породах при геологических и геохимических исследованиях объясняется его уникальными физико-химическими свойствами, выделяющими его

среди металлов, применяемых в производстве жаропрочных сплавов для ракетной и космической техники, в химической, электротехнической, элек-

* Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2012)

тровакуумной промышленностях, а также – в восстановительной хирургии. Содержание тантала составляет, ppm: в земной коре – 2.5, в ультраосновных породах 0.01, в основных – 0.48, в кислых – 3.5 и полукислых – 7 [1].

Методы, применяемые для определения Ta и других редких и редкоземельных элементов в геологических материалах, довольно трудоёмки [2], а способы выделения малых количеств Ta при анализе горных пород недостаточно надёжны. Долгое время для определения содержаний Ta меньше 1 % мас. применяли атомно-эмиссионную спектрометрию, а для высоких содержаний – методы мокрой химии. Помимо традиционных аналитических методов, для определения содержаний многих элементов в геологических материалах, в том числе Ta, часто используют рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

L. Avaldi и др. [3] изложили результаты исследования возможности определения Ta (0.5–28 % мас.) и W (65–88 % мас.) с помощью спектрометра с дисперсией по энергии. Отмечается, что, если содержания Ta и W слишком отличаются, и пики компонента с меньшим содержанием лежат на «хвосте» пика другого компонента, то определение малых содержаний элемента может быть выполнено с большой относительной погрешностью. Для преодоления проблемы предложено применять селективное возбуждение рентгеновского излучения.

E.M. Margolin и др. [4] разработали методику определения содержаний большой группы элементов от Na до U в горных породах разнообразного состава для энергодисперсионного рентгеновского анализатора МЕСА-10-44. Были приготовлены таблетки из 40 стандартных образцов (СО), а также из 100 контрольных проб. Авторами выбраны оптимальные условия возбуждения для большого числа элементов в горных породах и рудах. Проведённые исследования показали, что для успешного определения большинства элементов в геологических образцах необходимы шесть подпрограмм условий возбуждения. Для группы определяемых элементов, в которую входил и Ta (Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Hf, Ta, W, Hg, Tl), рекомендованы следующие условия возбуждения: рентгеновская трубка (анод из Ag, $V = 25$ кВ), фильтр на пути первичного излучения из Ag толщиной 0.05 мм. К сожалению, авторы не привели в работе деталей методики для Ta.

В работе B.N. Tikoo [5] представлена разработка быстрой и недеструктивной методики определения содержаний 32 элементов с целью всестороннего изучения колумбит-танталитов. Для определения содержаний Ta использовали $L\beta_1$ -линию. Учёт фона произведён с использованием двух угловых позиций – с коротковолновой и с длинноволновой стороны от $TaL\beta_1$ -линии. Использована рентгеновская трубка с Rh-анодом ($V = 19$ кВ, сила тока – 12 мА). Условия измерения: кристалл-анализатор LiF (220) и сцинтилляционный

счётчик. Для построения калибровочных зависимостей авторы использовали образцы с содержанием Ta от 3 до 70 % мас. Авторам удалось получить допустимую величину среднеквадратического отклонения концентраций Ta, максимальное значение составило 3 %.

В работе [6] представлена методика определения Nb и Ta в геологических образцах (последовательный рентгеновский спектрометр Philips PW 1410). Излучатели готовили смешиванием измельченного сплавленного образца с целлюлозой в определённом соотношении. В качестве аналитической использована $TaL\alpha$ -линия. Измерения интенсивностей выполнены с использованием рентгеновской трубки с W-анодом (55 кВ, 15 мА), кристалл-анализатор LiF (200), время измерения – 100 с. Диапазон определяемых концентраций составил от 0.5 до 15 % мас. Для учёта взаимных влияний элементов использован способ Лачанса [7]. Результаты определения содержания Ta в контрольных СО, полученные с помощью предложенной методики, соответствовали требуемой точности.

В статье G.R. Krishna и др. [8] описывается процедура определения Ta в Ti-Ta сплавах, концентрация Ta составляла от 0.75 до 5 % мас. В качестве излучателей использовали растворы. Для приготовления стандартных растворов применяли металлические образцы Ti и Ta. Измерения интенсивностей излучения Ta проводили с помощью спектрометра Philips PW 1404 (Rh-анод, 60 кВ и 40 мА, LiF (200), время измерения – 60 с). При регистрации интенсивностей излучения $L\alpha$ и $L\beta_1$ линий Ta для $TaL\beta_1$ -линии получен более высокий фон. Поэтому в качестве аналитической была выбрана $TaL\alpha$ -линия. Градуировочные графики для исследуемого диапазона концентраций и принятого способа приготовления излучателей были линейными. Тем не менее, авторы применили регрессионные уравнения в варианте de Jongh [9]. Уравнения учитывали спектральные наложения, различие в ослаблении излучения и эффект избирательного возбуждения. Относительное стандартное отклонение при десятикратном измерении одного образца в разные дни составило 1.68 %.

M. del C. Ruiz и др. [10] представили разработку методики количественного определения содержаний Nb, Ta, Fe и Mn в колумбит-танталитах с применением спектрометра Philips PW 1400. Исследование проводили с использованием реагентов, продуктов и осадков колумбит-танталитов после выщелачивания. Параметры для возбуждения характеристического излучения $TaL\alpha$ с помощью рентгеновской трубки с Cr-анодом имели значения: $V = 60$ кВ, сила тока – 40 мА. Условия измерения: кристалл-анализатор LiF (200), сцинтилляционный счётчик, экспозиция – 40 с. Результаты определения содержаний Nb и Ta, выполненные с применением разработанной методики, сравнивали с данными, полученными гравиметрическим методом.

Близость результатов определения указанными методами в широком диапазоне содержаний является удовлетворительной.

К. Накаюта и др. разработали методику определения содержаний 42 элементов, в том числе Та, в породах кислого состава [11]. Для длительного практического использования препаратов авторами выбрана сложная подготовка образцов методом двойного сплавления. Исследована проблема влияния размера частиц, что позволило выбрать оптимальные условия приготовления излучателей. Аналитической линией Та служила $TaL\alpha$ -линия. Используются рентгеновская трубка с Rh-анодом (50 кВ и 80 мА), кристалл-анализатор LiF (200). Предел обнаружения Та составил 1.3 ppm. Авторы приводят таблицу полученных значений содержаний Та в СО с малым его содержанием (в ppm: 1.9; 0.7; 2.29). Отметим, что в двух образцах содержание Та превышало предел обнаружения. Однако в этих пробах Та не был зарегистрирован. Для СО JR-3 (риолит) получено значение содержания Та 24.6 ppm вместо аттестованного 36.8.

Таким образом, очевидна актуальность разработки методики количественного рентгенофлуоресцентного определения малых содержаний Та в горных породах. В настоящей работе представлены результаты разработки методики количественного рентгенофлуоресцентного определения малых содержаний Та в горных породах разнообразного состава с использованием волнового рентгеновского спектрометра. Для оценки потенциальной танталоносности гранитов и пегматитов помимо определения содержаний Та важно знать особенности их минералогического состава. Поэтому в статье представлены также результаты изучения гранитных пегматитовых образцов с использованием метода рентгеновской порошковой дифракции и микрорентгеноспектрального анализа (сканирующий микроскоп JEOL JIB-Z4500).

Экспериментальная часть

Подготовка проб к анализу

Анализируемый материал массой 1-2 г, однородный по гранулометрическому и химическому составу, с диаметром частиц меньше 0.075 мм прессовали в таблетки одинаковой плотности с помощью полуавтоматического гидравлического пресса HERZOG НТР-40. В качестве подложки использовали борную кислоту. Данный вид пробоподготовки выбран как наиболее экспрессный.

Аппаратура и условия измерения

Исследование и выбор оптимальных условий для определения малых содержаний тантала выполняли с использованием рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного спектрометра TIGER фирмы Bruker AXS (Германия), укомплекто-

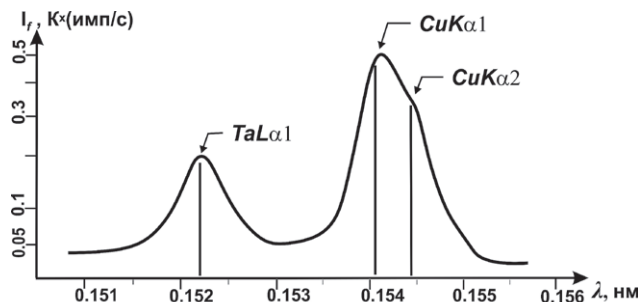


Рис.1. Рентгеновский спектр в диапазоне длин волн (λ) от 0.151 до 0.156 нм, полученный с использованием СО МА-N (содержание в ppm: Та – 290, Cu- 140). I_f – регистрируемая интенсивность рентгеновской флуоресценции

ванного рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh-анодом и Ве-окном толщиной 75 мкм.

При разработке методики количественного определения содержаний тантала в качестве аналитической линии для измерения интенсивности излучения тантала рассмотрены характеристические линии $TaL\alpha$ и $TaL\beta$.

На рис. 1 представлен рентгеновский спектр в диапазоне длин волн от 0.151 до 0.156 нм [12]. Как видно из рисунка, на интенсивность аналитической линии $TaL\alpha_{1,2}$ (0.1522 нм) существенное влияние оказывает излучение $CuK\alpha_1$ -линии (0.1541 нм). Следует отметить, что в случае равных содержаний Cu и Та интенсивность $CuK\alpha_1$ -линии в 3-4 раза выше интенсивности $TaL\alpha_1$ -линии близкой к ней по энергии [7]. Отметим, что содержание Cu в горных породах обычно существенно выше содержаний Та. Например, содержание Cu и Та для некоторых СО [13-16] составляет, ppm: СДО-9 (красная глубоководная глина) – 310 и 1, ГеоРТ25 – НТВ (базальт) – 161 и 1.93, ГеоРТ29 – НКТ1 (нефелин) – 56.5 и 5.14, МА-N (гранит) – 140 и 290. Вследствие этого необходимо учитывать влияние наложения излучения $CuK\alpha_1$ на $TaL\alpha_1$ -линию.

Рентгеновский спектр в диапазоне длин волн от 0.128 до 0.136 нм представляет собой сложную структуру наложений излучений близлежащих спектральных линий на $TaL\beta_{1,2}$ -линию (0.1327 нм) (рис. 2). С коротковолновой стороны спектра от $TaL\beta_{1,2}$ -линии находится $ZnK\beta_1$ -линия (0.1295 нм). Так как содержание Zn в некоторых горных породах достигает нескольких тысяч ppm, при регистрации излучения $TaL\beta_1$ -линии необходимо учитывать влияние наложения «хвоста» $ZnK\beta_1$ -линии. При определении содержания Та в W-рудах и концентратах излучение

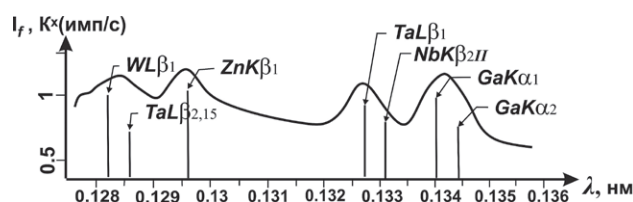


Рис. 2. Спектральное распределение излучения в диапазоне длин волн (λ) от 0.128 до 0.136 нм для СО МА-N (содержание в ppm: Та – 290, Ga - 59, Zn - 220, W – 70, Nb – 173)

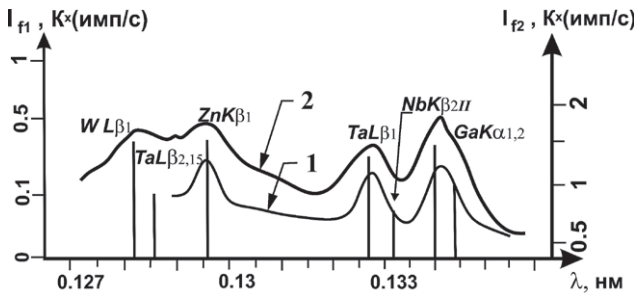


Рис. 3. Спектральное распределение излучения в диапазоне длин волн от 0.127 до 0.136 нм. I_{f1} , I_{f2} – регистрируемые интенсивности рентгеновской флуоресценции для кривых 1 и 2, соответственно, 1 – спектр, полученный при использовании кристалл-анализатора LiF(220) и коллиматора 0.17°. 2 – кристалл LiF(200) и коллиматор 0.23°

$W L\beta_1$ -линии (0.1282 нм) вносит существенный вклад в интенсивность $TaL\beta_1$ -линии, так как содержание W в таких образцах составляет от 0.01 до 60 % мас.

С длинноволновой стороны от линии $TaL\beta_{1,2}$ находится $GaK\alpha_{1,2}$ -линия (0.134 нм) и $NbK\beta_{II}$ -линия во 2-ом порядке отражения (0.1331 нм). Содержание Ga в горных породах колеблется от 1 до 100 ppm. Важно также рассмотреть наложение излучения $NbK\beta_1$ -линии (0.1331 нм) на $TaL\beta_1$ -линию (0.1327 нм), хотя при анализе горных пород роль этого эффекта не столь значима, так как содержание Nb не превышает концентрации 100 ppm, исключение составляют танталовые руды и концентраты, в которых содержание Nb может достигать десятков массовых процентов [5].

Наличие фона искажает результаты измерений и препятствует правильному выделению и обнаружению аналитического сигнала [7]. Значимость этой проблемы возрастает при определении малых содержаний элементов, когда интенсивность излучения регистрируемой линии определяемого элемента сопоставима с интенсивностью фона. От величины рентгеновского фона и правильности его определения во многом зависят такие важные аналитические параметры, как предел обнаружения и правильность анализа. В данной методике величина интенсивности фона I_F определялась по результатам измерения интенсивности рентгеновского излучения вблизи угловой позиции аналитической линии. Угловая позиция для измерения фона должна быть свободной от наложения излучений спектральных линий эле-

ментов, присутствующих в образце или на пути излучения от рентгеновской трубки к детектору. Для измерения I_F выбрана угловая позиция с коротковолновой стороны от $TaL\beta_1$ -линии ($2\theta = 55.096^\circ$). Рассчитан фоновый коэффициент K_F , учитывающий отличие интенсивности фона для угловых позиций пика аналитической линии I_P и позиции для измерения фона I_F , по формуле:

$$I_P = K_F I_F \quad (1)$$

В данном случае $K_F = 0.95$.

Выбор оптимальных условий измерения

При измерении интенсивности излучения аналитической линии $TaL\beta_1$, рассмотрено влияние угловой расходимости рентгеновского пучка при смене коллиматоров (0.17° и 0.23°) на разрешающую способность кристаллов-анализаторов LiF (200) и LiF (220). В качестве примера на рис. 3 представлены измеренные спектры в диапазоне длин волн от 0.127 до 0.136 нм, иллюстрирующие влияние выбора кристаллов-анализаторов и коллиматоров с разной угловой расходимостью. Видно, что лучшее разделение линий обеспечивает комбинация кристалл-анализатора LiF (220) и коллиматора с угловой расходимостью 0.17°. Таким образом, для измерения интенсивности излучения аналитической линии Ta целесообразно применять кристалл-анализатор LiF с плоскостью отражения (220), так как пики регистрируемого излучения характеристических линий при отражении от этой плоскости данного кристалл-анализатора имеют меньшие уширения в сравнении с отражением от плоскости (200), и коллиматор с разрешающей способностью 0.17°, так как при этом обеспечивается лучшее разделение близлежащих линий.

Проведено измерение интенсивностей линии и фона в районе угловых позиций $TaL\alpha$ и $TaL\beta_1$ -линий с использованием Al-фильтров различной толщины. На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость изменения контрастности $TaL\beta_1$ -линии для фильтров различной толщины. Видно, что максимальная контрастность $TaL\beta_1$ соответствует Al-фильтру толщиной 500 мкм. Аналогичные результаты получены и для $TaL\alpha$ -линии.

Таким образом, выбраны оптимальные условия для регистрации излучения аналитической линии и фона для Ta: 50 кВ, 55 мА, Al-фильтр толщиной 500 мкм, LiF (220), коллиматор с угловой расходимостью – 0.17°, сцинтилляционный детектор, экспозиция (линия и фон) – 200 и 100 с.

Пределы обнаружения Ta, рассчитанные с использованием интенсивностей рассмотренных линий $TaL\alpha$ и $TaL\beta$, составили для выбранных условий возбуждения и регистрации 3.1 и 2.6 ppm соответственно, что позволило выбрать в качестве аналитической линии для дальнейшей разработки настоящей методики $TaL\beta_1$ -линию.

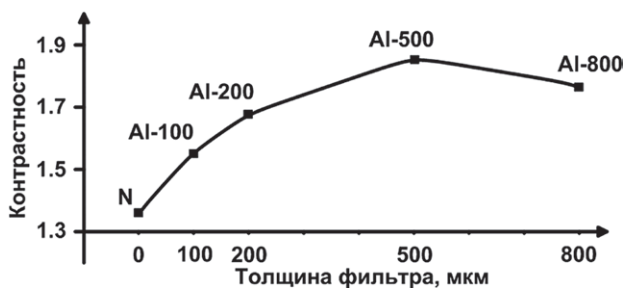


Рис. 4. Изменение контрастности $TaL\beta_1$ -линии для фильтров различной толщины

Выбор градуировочных образцов

При разработке методики количественного определения Та для расчёта градуировочных характеристик применяли базовое уравнение вида:

$$C_i = m_i I_i (1 + \sum a_{ij} I_j), \quad (2)$$

где I_i – интенсивность аналитической линии определяемого элемента за вычетом фона; m_i – параметр, указывающий наклон градуировочного графика; I_j – интенсивности аналитических линий j -тых матричных элементов за вычетом фона. Градуировочным считается уравнение, удовлетворяющее условию:

$$\sum_n \left(\frac{C_n^{\text{chem}} - C_n^{\text{XRF}}}{C_n^{\text{chem}}} \right)^2 = \min \quad (3)$$

где C_n^{chem} – концентрация определяемого элемента для стандартного образца n ; C_n^{XRF} – рассчитанная концентрация.

Коэффициенты для учёта наложения линий, близких по энергиям к энергии линии определяемого элемента, рассчитывали с использованием выражения:

$$I_i' = I_i + \sum_{\text{overlap}} k_j I_j' \quad (4)$$

где I_j' – измеренная интенсивность мешающей линии, k_j – коэффициент регрессии.

Учёт матричных эффектов в методике определения содержаний Та осуществляется с использованием способа альфа-коэффициентов α_{ij} . Первоначально для учёта матричных эффектов использованы интенсивности аналитических линий породообразующих элементов Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn и Fe. По результатам расчёта вклады интенсивностей аналитических линий элементов Mg, Al, K, Ca и Mn оказались незначимыми. Для получения приемлемой погрешности определения содержаний Та достаточно использовать при коррекции матричных эффектов только интенсивности аналитических линий элементов Na, Si, Ti и Fe. Для более точного определения содержания Та учтён вклад в экспериментальные интенсивности аналитической линии постороннего излучения следующих линий: $GaK\alpha_1$, $ZnK\beta_1$, $NbK\alpha_{II}$.

Для построения калибровочных зависимостей применяли СО различных горных пород и руд из коллекции Аналитического центра. Чтобы расширить диапазон определяемых концентраций, несколько образцов приготовлены путём смешивания СО танталовых руд с СО горных пород с малым содержанием Та.

Построены градуировочные зависимости: для определения малых (2 – 100) и более высоких содержаний тантала (100 – 400 ppm) – рис. 5 и 6.

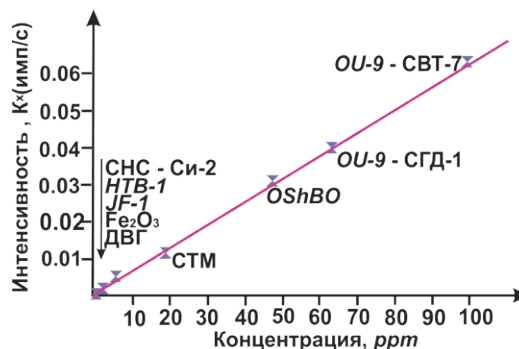


Рис. 5. Градуировочный график для Та в диапазоне содержания от 3 до 100 ppm

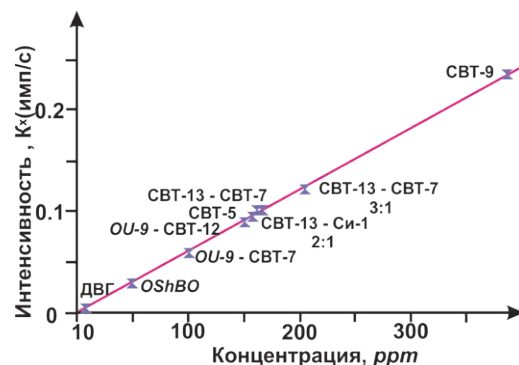


Рис. 6. Градуировочный график для Та в диапазоне содержания от 100 до 400 ppm

Результаты и обсуждение

Методика характеризуется пределом обнаружения, который рассчитывали по формуле [17]:

$$C_{\min} = \frac{3\sqrt{I_F}}{\bar{I}} C, \quad (5)$$

где \bar{I} – разность между средним значением интенсивности, измеренной на месте аналитической линии, и интенсивностью фона I_F ; C – концентрация определяемого элемента. Для выбранных условий предел обнаружения Та составил 2.6 ppm.

Для оценки метрологических характеристик методики использовали набор СО представленный различными природными материалами, такими как гранит, сиенит, андезит, габбро, глина, известняк, танталовые руды. Для охватывания всего контролируемого диапазона содержаний Та использовали аттестованные смеси, приготовленные путём смешивания СО в различных соотношениях [13-16].

Оценку случайной и систематической составляющих погрешности результатов определений Та проводили методом двухфакторного дисперсионного анализа [18-19]. В таблице приведены рассчитанные метрологические характеристики методики количественного определения Та. Систематическая составляющая погрешности при её оценке по критерию «ничтожной погрешности» и с помощью распределений Стьюдента оказалась незначимой (табл. 1). Точность определения содержаний Та с использованием разработанной методики соответ-

Таблица

Метрологические характеристики методики количественного определения Та

Диапазон концентраций, ppm	$\tilde{\sigma}_{\Sigma,r}$, %	$d_{r,ecs}$	$d_{r,t}$	t_{ecs}	t_t	Z_{ecs}	K_t
5 – 9.9	25.6	3.87	9.9	0.74	2.07	1.17	III
10 – 19.9							
20 – 49.9							
50 – 99.9	13.7	5.3	8.6	1.90	1.90		
100 – 190.9							
200 – 499.9							

Примечания: $\tilde{\sigma}_{\Sigma,r}$ – суммарное среднее квадратическое отклонение относительной погрешности; $d_{r,ecs}$ – систематическая составляющая относительной погрешности определения; $d_{r,t}$ – допустимое среднее квадратическое отклонение относительной погрешности; t_{ecs} – рассчитанный критерий Стьюдента; t_t – табличный критерий Стьюдента; Z_{ecs} – запас точности результатов определения; K_t – категория точности анализа.

ствует требованиям, предъявляемым к методикам III категории точности.

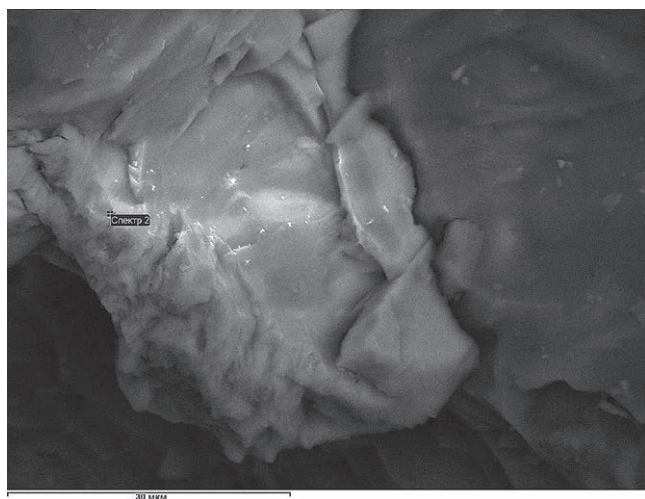


Рис. 7. Снимок образца, представленного смесью турмалина и кварца (образец с содержанием Та – 183 ppm, увеличение в 1900 раз). Данные полуколичественного анализа для отмеченной точки, % мас.: Са – 12.8, Al – 12.4, Ti – 10.6, Si – 8.4, Та – 4.3, Fe – 1.8

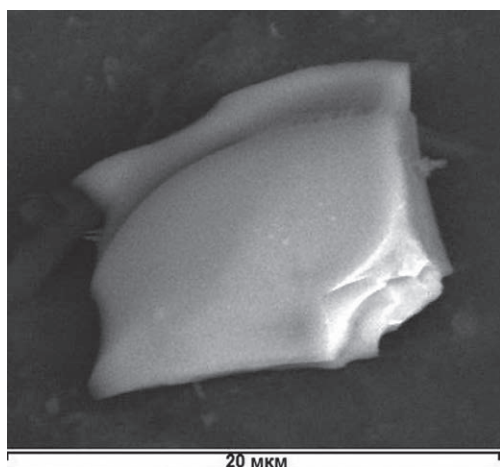


Рис. 8. Снимок частицы танталосодержащего минерала размером порядка 15 мкм из образца с содержанием Та – 474 ppm (увеличение в 2500 раз). Данные полуколичественного анализа, % мас.: Nb – 19.4, Y – 18.2, Та – 3.6, Si – 2.6, U – 2.5

С помощью разработанной методики выполнено количественное определение содержаний Та в гранитных пегматитовых образцах, предоставленных к.г.-м.н. Савельевой В.Б. Для большинства проб содержание Та не превысило 20 ppm, для двух образцов получено 183 и 474 ppm.

Предпринята попытка обнаружения тантало-ниобиевой фазы в пробах с высоким содержанием Та (183 и 474 ppm) методом рентгеновской порошковой дифракции на отечественном дифрактометре ДРОН – 3.0 (Cu – анод, Ni фильтр, 25 кВ и 20 мА). В ходе исследования для образца с содержанием Та 183 ppm определены с помощью международной базы данных PDF-2 (2007 г.) фазы турмалина (феррувита) и кварца, в пробе с содержанием 474 ppm найдены магнетит, кварц, альбит, феррувит. Кроме того, остались дифракционные линии, предположительно принадлежащие танталовой фазе, присутствие которой подтверждено исследованием образцов на микронзондовом сканирующем микроскопе JEOL JIB-Z4500 с системой микроанализаторов Oxford Instruments (Великобритания). В ходе проведенного исследования для образца с меньшим содержанием Та (183 ppm) выявлено, что Та присутствует в качестве атома, замещающего атомы в кристаллической ячейке [20] турмалина (рис. 7), тогда как для второй пробы (474 ppm) обнаружена Та-Nb фаза (рис. 8). Изображения получены при ускоряющем напряжении 25 кВ. Результаты измерений получали при использовании программ качественного и количественного элементного анализа – INCA Point&ID и картирования – SmartMap. Количественные данные микрорентгеноспектрального анализа носят скорее качественный характер и не дают точных результатов для образцов в виде неомогенного порошка частиц, так как формулы коррекции матричных эффектов разработаны для образцов с идеальной плоскополированной поверхностью [21].

Таким образом, рентгенофазовый метод оказался не чувствительным к обнаружению минеральной фазы тантало-ниобатов в исследуемых

пробах, в то время как микрорентгеноспектральный анализ позволил обнаружить её присутствие.

Методика, разработанная авторами, применяется в Аналитическом центре ИЗК СО РАН для количественного определения Ta в горных породах разнообразного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 4. Полимерные материалы. Трипсин / Ю.А. Золотов [и др.]; отв. ред. Н.С. Зефилов. М.: Большая Российская энцикл., 1995. 639 с.
2. Аналитическая химия элементов. Аналитическая химия ниобия и тантала / И.М. Гибало; под ред. И.П. Алимарина. М.: Наука, 1967. 352 с.
3. Ta and W determination by XRF energy dispersive analysis / L. Avaldi [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1984. let. V. 86. 4. P. 221-230.
4. Some experience in using the MECA-10-44 (XR-500) x-ray fluorescence analyser for solving geological problems / E.M. Margolin [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 1985. V. 14, № 2. P. 56-61.
5. Tikoo B.N., Viswanathan S. Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometric technique for determining major and minor elements in columbite–tantallite using a rhodium excitation source // *X-Ray Spectrom.* 1986. V. 15, № 2. P. 95-101.
6. Chaudhury G.P.B., Ganguli C.K., Sen N. X-ray fluorescence determination of niobium and tantalum in geological materials // *X-ray Spectrom.* 1987. V.16. P. 123-124.
7. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.
8. Application of a wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometric technique for the analysis of tantalum in titanium-tantalum alloys / G.R. Krishna [et al.] // *Analytica Chimica Acta.* 1994. V. 299. P. 285-290.
9. Vrebos B.A.R. The de Jongh Algorithm // *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*: Ed. by B. Beckhoff [et al.] Berlin/Heidelberg, Springer, 2006. P. 345-347.
10. Determination of Nb, Ta, Fe and Mn by X-ray fluorescence / M. del C. Ruiz [et al.] // *J. Minerals Engineering.* 2002. V. 15. P. 373-375.
11. Nakayama K., Shibata Y., Nakamura T. Glass beads/x-ray fluorescence analyses of 42 components in felsic rocks // *X-Ray Spectrom.* 2007. V. 36, № 2. P. 130-140.
12. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.
13. Арнаутов Н.Н. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: Метод. Рекомендации. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1987. 204 с.
14. Govindaraju K. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards // *Geostand. Newslett. Spec. Iss.* 1994. V. 18. P. 1-158.
15. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Enzweiler J. (2009) An international proficiency test 1222 for analytical geochemistry laboratories – report on round 25 (basalt, HTB-1), GeoPT25.
16. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Wilson S.A. (2011) An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 29 (nephelinite, NKT-1), GeoPT29.
17. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. М.: Физматгиз, 1959. 386 с.
18. Смагунова А.Н., Карлукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии: учебное пособие. Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. 346 с.

19. ОСТ 41-08-205-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение. М., 2004. 105 с.

20. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251с.

21. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии: пер. с англ. М.: Техносфера, 2008. 232 с.

REFERENCES

1. Zefirov N.S. *Khimicheskaja entsiklopedija. Kn. 4: Polimernye materialy. Tripsin* [Chemical encyclopediia. Vol.4: Polymer materials. Trypsin], Moskva: Bolshaya Rossiyskaia entsikl., 1995, 639 p. (in Russian).
2. Gibalo I.M. *Analiticheskaja khimiya elementov. Analiticheskaja khimiya niobiia i tantala* [Analytical chemistry of elements. Analytical chemistry of niobium and tantalum], Moskva: Nauka, 1967, 352 p. (in Russian).
3. Avaldi L., Confalonieri L., Milazzo M., Paltrinieri E. Ta and W determination by XRF energy dispersive analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1984, let. vol. 86, no. 4, pp. 221-230. doi: 10.1007/BF02166718.
4. Margolin E.M., Pronin Iu.I., Choporov D. Ia., Shil'nikov A.M., Komyak N.I., Goganov D.A., Serebriakov A.S., Fed'kov E.A. Some experience in using the MECA-10-44 (XR-500) x-ray fluorescence analyser for solving geological problems. *X-Ray Spectrom.*, 1985, vol. 14, no. 2, pp. 56-61. doi: 10.1002/xrs.1300140205.
5. Tikoo B.N., Viswanathan S. Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometric technique for determining major and minor elements in columbite–tantallite using a rhodium excitation source. *X-Ray Spectrom.*, 1986, vol. 15, no. 2, pp. 95–101. doi: 10.1002/xrs.1300150205.
6. Chaudhury G.P.B., Ganguli C.K., Sen N. X-ray fluorescence determination of niobium and tantalum in geological materials. *X-ray Spectrom.*, 1987, vol. 16, no. 3, pp. 123-124. doi: 10.1002/xrs.1300160306.
7. Revenko A.G. *Rentgenospektral'nyi fluorestsentyi analiz prirodnykh materialov* [X-ray Spectral Fluorescence Analysis of Natural Materials]. Novosibirsk, Nauka, 1994. 264 p. (in Russian).
8. Krishna G.R., Ravindra H.R., Gopalan B., Syamsundar S. Application of a wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometric technique for the analysis of tantalum in titanium-tantalum alloys. *Analytica Chimica Acta*, 1994, vol. 299, no. 2, pp. 285-290. doi: 10.1016/0003-2670(94)00348-3.
9. Vrebos B.A.R. The de Jongh Algorithm. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Berlin/Heidelberg, Springer, 2006, pp. 345-347.
10. Ruiz M. del C., Rodriguez M.H., Perino E., Olsina R.A. Determination of Nb, Ta, Fe and Mn by X-ray fluorescence. *J. Minerals Engineering*, 2002, vol. 15, no. 5, pp. 373-375. doi: 10.1016/S0892-6875(02)00039-0.
11. Nakayama K., Shibata Y., Nakamura T. Glass beads/x-ray fluorescence analyses of 42 components in felsic rocks. *X-Ray Spectrom.*, 2007, vol. 36, no. 2, pp. 130-140. doi: 10.1002/xrs.936.
12. Blokhin M.A., Shveytser I.G. *Rentgenospektralnyi spravochnik* [X-ray handbook]. Moskva, Nauka, 1982. 376 p. (in Russian).
13. Arnautov N.N. *Standartnye obraztsy khimicheskogo sostava prirodnykh mineral'nykh veshchestv: Metod. Rekomendatsii* [Standard samples of chemical composition of natural minerals:

Method. Recommendations]. Novosibirsk, Nauka, 1987. 204 p. (in Russian).

14. Govindaraju K. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostand. Newslett.*, Spec. Issue, 1994, vol.18, pp. 1-158.

15. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Enzweiler J. An international proficiency test 1222 for analytical geochemistry laboratories – report on round 25 (basalt, HTB-1), GeoPT25. 2009.

16. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Wilson S.A. An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 29 (nephelinite, NKT-1), GeoPT29. 2011.

17. Blokhin M.A. *Metody rentgenospektral'nykh issledovaniy* [Methods of X-ray spectral studies]. Moskva, Fizmatgiz, 1959. 386 p. (in Russian).

18. Smagunova A.N., Karpukova O.M. *Metody matematicheskoi statistiki v analiticheskoi khimii: uchebnoe posobie* [Methods of mathematical statistics in analytical chemistry: a text-

book]. Rostov-na-Donu, Feniks, 2012. 346 p. (in Russian).

19. OST 41-08-205-04. *Standart otrasli. Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Metodiki kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Razrabotka, attestatsiia, utverzhdenie* [State Standard 41-08-205-04. The industry standard. Quality control of analytical work. Methods of quantitative chemical analysis. Development, validation, approval]. Moskva, 2004. 105 p. (in Russian).

20. Urusov V.S. *Teoriia izomorfnoi smesimosti* [Theory of isomorphous miscibility]. Moskva, Nauka, 1977. 251 p.

21. Reed S.J.B. *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. 2nd ed. Cambridge, New York, Melbourne: Cambridge University Press, 2005. xiii+192 p. (Russ. ed.: *Elektronno-zondovyi mikroanaliz i rasstrovaia elektronnaia mikroskopiia v geologii*. Moscow, Technosphere, 2008. 232 p.).

DEVELOPMENT OF TECHNIQUE FOR THE DETERMINATION OF Ta CONCENTRATION IN ROCKS OF DIFFERENT COMPOSITION BY X-RAY FLUORESCENCE

D.S. Suvorova, E.V. Khudonogova, A.G. Revenko

*Institute of the Earth's crust SB RAS
128 Lermontova St., Irkutsk, 664033, Russian Federation
x.ray.darya@gmail.com*

The technique has been developed for the quantification of small tantalum concentration in rocks with X-ray wavelength dispersive spectrometer TIGER (Bruker AXS, Germany). The optimum conditions have been chosen for registering the characteristic radiation of tantalum and background positions. TaL_{β_1} line has been selected as an analytical line. To accurately determine the tantalum concentration the contribution of overlapping lines to the experimental intensity of the analytical line has taken into account. 1-2 g of sample has been pressed into tablet by the hydraulic press HTP-40. Metrological studies showed that the accuracy in the determination of tantalum contents for the developed technique meets the requirements for methods of III accuracy category. The Ta detection limits calculated for TaL_{α} and TaL_{β} lines considered, were 3.1 and 2.6 ppm, respectively. Ta concentration in granite pegmatite samples has been quantified. The samples of the highest tantalum content have been investigated by powder diffraction and X-ray microprobe analysis. The X-ray diffraction method turned out to be insensitive to the detection of mineral phase of tantalum niobates, while micro-XRF allowed detecting its presence in tourmaline grains.

Key words: X-ray fluorescence analysis, WDXRF, determination of Ta, rocks, overlapping lines, empirical corrections method, powder diffraction.