

УДК 552.08

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД

© 2024 г. Е. Н. Печёнкина^а, *, В. А. Кренёв^а, С. В. Фомичёв^а, Д. Ф. Кондаков^а,
Е. И. Бербекова^а, А. А. Михайлов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия
*e-mail: pechenkina@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 10.07.2023 г. После доработки 01.09.2023 г. Принята к публикации 25.09.2023 г.

Рассмотрена возможность применения метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для количественной оценки химического состава магматических горных пород без их перевода в раствор. Проведена статистическая обработка результатов измерений и показана погрешность метода по сравнению с методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Ключевые слова: ЭДС, габбро, базальт, андезибазальт, долерит, анортозит

DOI: 10.31857/S0044457X24020087 EDN: ZHNCHR

ВВЕДЕНИЕ

Определение химического состава магматических горных пород регламентируется ГОСТ 8269.1-97, основанным на анализе жидкой пробы. Процесс перевода таких проб в жидкую фазу является достаточно трудоемким. Так, для определения кремния необходимо его сплавление с карбонатом натрия при температуре 1000°C с последующим растворением плава в соляной кислоте и фильтрованием осадка с повторным прокаливанием при той же температуре. Для определения калия и натрия ГОСТ предписывает использование пламенно-ионизационного метода, при котором требуется растворение пробы в смеси серной и фтористоводородной кислот с дальнейшим выпариванием и прокаливанием остатка при температуре 600°C с повторным растворением и фильтрованием.

Наиболее распространенные в настоящее время инструментальные методы анализа элементного состава, такие как спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП) и атомно-адсорбционная спектрометрия (ААС), обладают хорошими метрологическими характеристиками [1, 2], но требуют сложной пробоподготовки образца, связанной с его переводом в жидкую фазу [3–7].

Несмотря на то, что метод ИСП считается наиболее точным [2, 8], перевод пробы в жидкую фазу в процессе подготовки к анализу может привести к неполному разложению и образованию осадка и, как следствие, к ошибочным результатам. В частности, авторы [9] отмечают занижение результатов определения тантала и ниобия в анализируемых образцах магматических горных пород. Сплавление,

обеспечивающее наиболее полное разложение всех типов горных пород, является неподходящим методом химической подготовки образцов при использовании метода ИСП вследствие высокого солевого фона в анализируемых растворах, загрязнения прибора компонентами плава и невозможности определения элементов, входящих в его состав [8]. Наиболее подходящий метод — разложение образцов с помощью кислот [10, 11].

Метод ААС является более трудоемким по сравнению с ИСП, поскольку каждый элемент определяется отдельно. Предложен комплексный подход к элементному анализу пробы с неизвестным составом, который заключается в последовательном использовании методов рентгенофазового анализа, ИСП-АЭС и ААС [12]. Отметим, что и этот комплексный подход использует стадию растворения исследуемой пробы.

Существуют методы, не требующие растворения проб, такие как нейтронно-активационный анализ (НАА) [13], рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФЛА) [14, 15] и метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), реализуемый при помощи электронно-зондовой приставки к сканирующему или просвечивающему электронному микроскопу [16].

Попытки использовать метод НАА для элементного анализа образцов горных пород осуществлялись в нашей стране еще в 1959 г. [17], а к 1968 г. промышленные установки для активационного анализа на базе исследовательского ядерного реактора РГ-1 уже вводились в эксплуатацию [18]. Метод обладает высокой чувствительностью и точностью и, не-

Таблица 1. Элементный состав горных пород, мас. %

Порода	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Ca	Mg	Na	K
Габбро [21]	39.9	1.1	13.1	20.1	0.4	11.9	9.5	2.9	1.0
Базальт [22]	39.1	2.6	14.4	17.8	0.4	7.8	10.9	5.9	0.8
Андезибазальт [23]	51.1	3.2	13.4	10.8	0.2	7.6	2.1	3.2	8.5
Анортозит [24]	46.1	0.2	25.3	1.5	0.1	20.3	1.2	4.8	0.7
Долерит [25]	38.2	3.4	14.0	20.9	0.4	12.2	5.0	4.2	1.7

смотря на появление методов ИСП, до сих пор считается одним из основных методов инструментального элементного анализа [19]. Однако он требует наличия исследовательского ядерного реактора или других относительно мощных радионуклидных источников, что делает этот метод относительно дорогостоящим и малодоступным. Следует также отметить, что метод до сих пор не реализован в качестве автономного аппарата с полностью интегрированным пакетом программного обеспечения, которым можно было бы легко управлять в любой аналитической лаборатории [20].

Авторы методики определения элементного состава образцов горных пород методом РФЛА с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН на энергиях возбудителя от 20 до 45 кэВ показали пределы допустимой относительной погрешности измерений для породообразующих элементов, концентрации которых составляют от 1 до 10 мас. %, а микроэлементов — до 30% [21].

Метод РФЛА позволяет оценивать содержание элементов неизвестного состава с минимальной пробоподготовкой с использованием алгоритма нестандартного расчета по так называемому способу фундаментальных параметров. Однако для точных количественных измерений существует ряд ограничений, связанных с невозможностью определения ряда легких элементов, довольно высокими пределами обнаружения, а также с относительной сложностью построения градуировочных зависимостей, которое трудно осуществить для анализа образца неизвестного состава [12].

Метод ЭДС применен для анализа твердых танталовых, висмутовых и свинцовых руд Нигерии и признан авторами вполне пригодным [22]. Он показал удовлетворительные результаты элементного анализа гранитных гнейсов Пакистана в сравнении с методом безкалибровочной лазерно-индуцированной спектроскопии пробоя [23]. Метод ЭДС позволил быстро и относительно точно оценить концентрацию кальцита в медной руде чилийского месторождения [24].

Цель настоящей работы — определение принципиальной возможности применения метода ЭДС для количественной экспресс-оценки состава магматических горных пород.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований использовали образцы магматических горных пород различных видов и семейств, в частности, габбро, базальт, андезибазальт, долерит и анортозит.

Элементный состав сырья был определен ранее [25–29] методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и представлен в табл. 1. При оценке возможности использования метода ЭДС эти результаты были использованы в качестве эталонных.

Используемые горные породы измельчали в конусной дробилке ВКМД-6, для исследования использовали фракцию 0.063–0.125 мм.

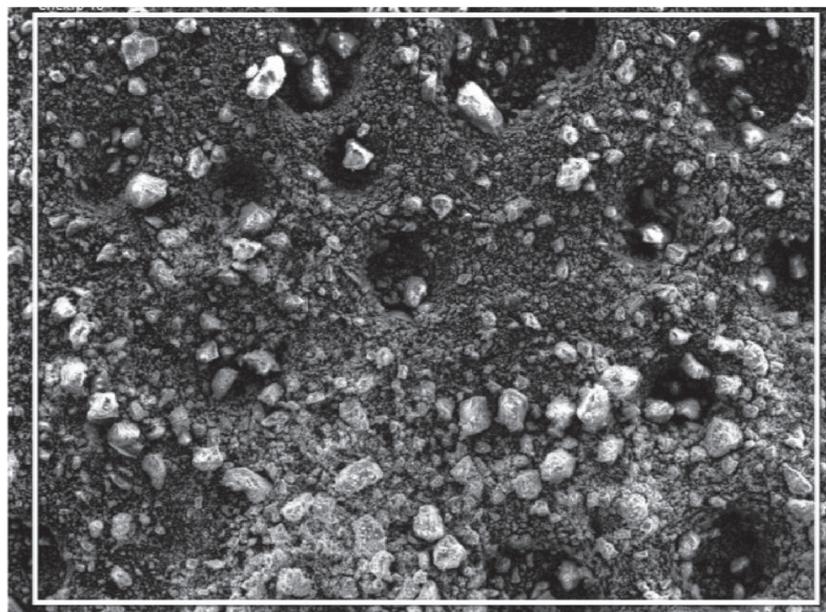
Изображения образцов получали при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Tescan Amber GMH (Чехия, 2021). Ускоряющую разность потенциалов устанавливали в диапазоне 5–20 кВ, рабочая дистанция 6 мм.

Оценку элементного состава образцов осуществляли при помощи приставки для электронно-зондового микроанализа Oxford Instruments (США, 2021). Ускоряющая разность потенциалов составляла 20 кВ, ток — 1 нА.

На примере полиминерального андезибазальта было проведено три серии измерений по пять измерений в каждой с тремя разными увеличениями: 200×, 500× и 1000× (рис. 1–3). В качестве примера на рис. 4 приведен один из пяти спектров образца андезибазальта, полученный при увеличении 500×, а также результат его обработки (табл. 2). Данные измерений представлены в табл. 3.

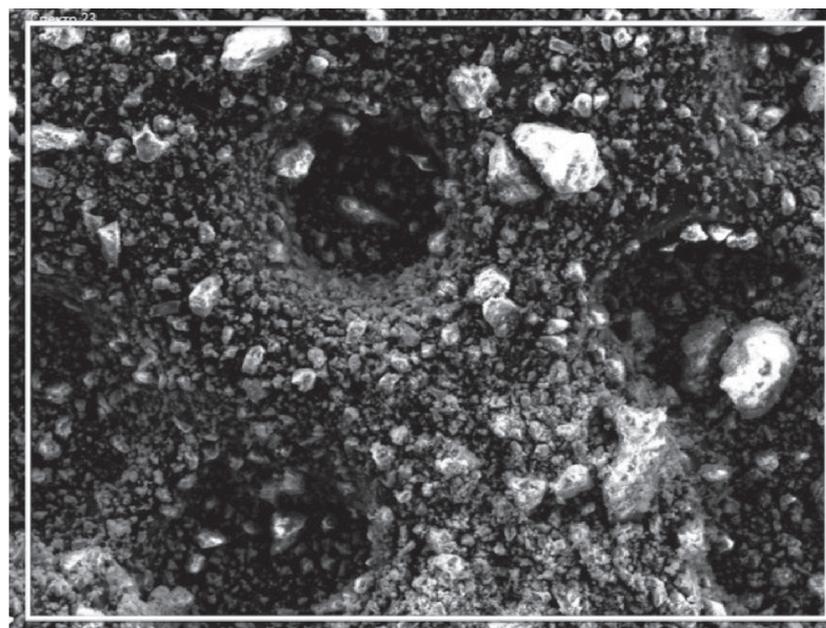
Таблица 2. Результаты обработки спектра образца андезибазальта, полученного при увеличении 500×

Элемент	Состав, мас. %
Na	3.50
Mg	1.48
Al	13.20
Si	54.27
K	7.86
Ca	6.52
Ti	2.28
Mn	0.19
Fe	10.70
Всего	100.00



500 мкм

Рис. 1. Микрофотография андезибазальта при увеличении 200×.



100 мкм

Рис. 2. Микрофотография андезибазальта при увеличении 500×.

Относительную погрешность определения методом ЭДС по сравнению с ИСП рассчитывали как модуль разности значений содержания элемента, полученных методами ЭДС и ИСП, приведенный к содержанию элемента, полученному методом ИСП, и умноженный на 100%. Поскольку состав горной породы является неравномерным по пло-

щади, логично предположить, что чем меньше увеличение и, соответственно, больше сканируемая площадь, тем лучше усреднение результатов и, как следствие, меньше погрешность измерения. Однако видно, что статистическое распределение результатов не имеет выраженной зависимости от увеличения при измерении образцов фракции 0.063–

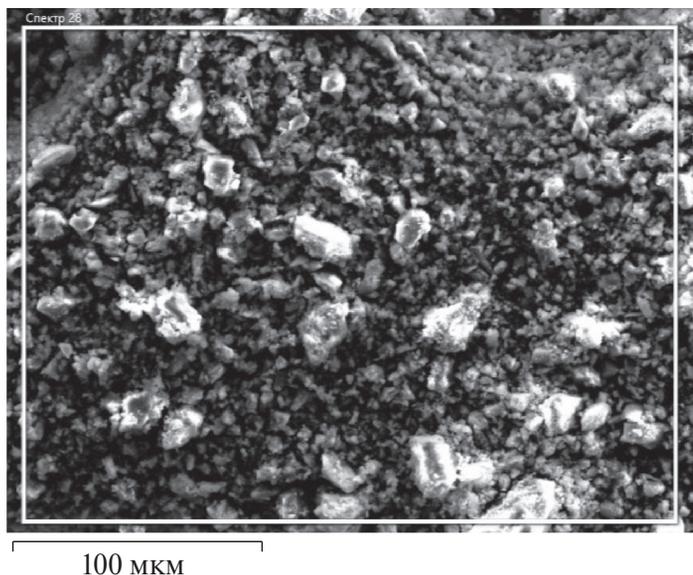


Рис. 3. Микрофотография андезибазальта при увеличении 1000×.

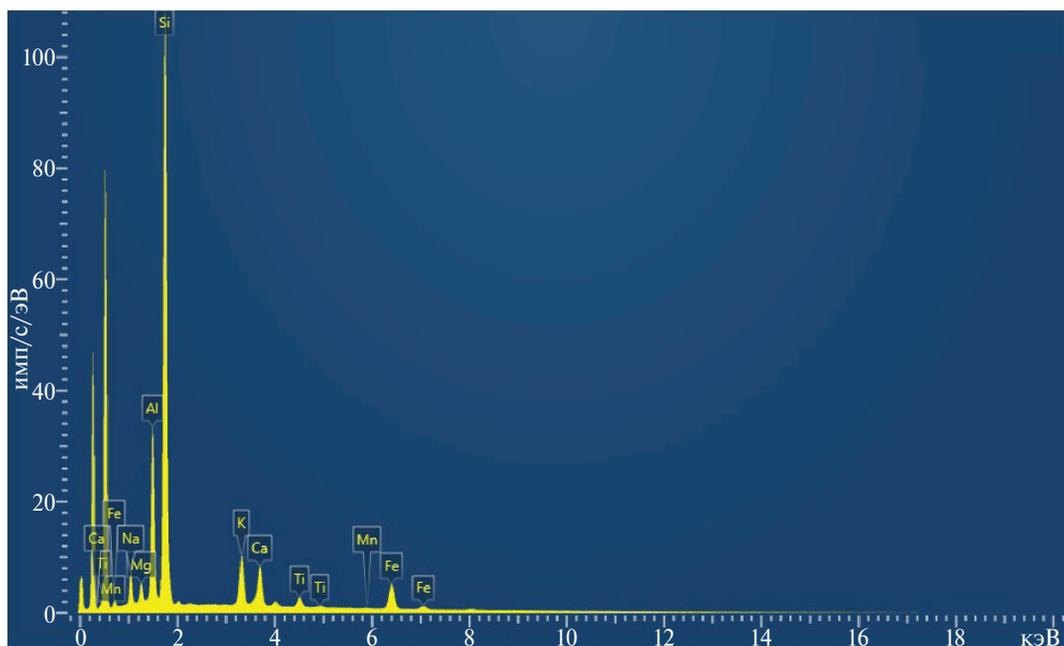


Рис. 4. Спектр образца андезибазальта, полученный при увеличении 500×.

Таблица 3. Результаты исследования андезибазальта методом ЭДС, мас. % (δ — относительная погрешность определения методом ЭДС по сравнению с ИСП)

Элемент	ЭДС (200×)	δ , %	ЭДС (500×)	δ , %	ЭДС (1000×)	δ , %
Si	54.48 ± 0.18	6.55	54.11 ± 0.68	5.83	55.2 ± 1.45	7.96
Ti	2.29 ± 0.07	28.88	2.28 ± 0.2	29.19	2.32 ± 0.62	27.95
Al	13.29 ± 0.07	0.74	13.28 ± 0.21	0.82	13.33 ± 0.28	0.45
Fe	10.56 ± 0.18	2.31	10.78 ± 0.37	0.28	9.96 ± 1.22	7.86
Mn	0.09 ± 0.07	57.14	0.12 ± 0.14	42.86	0.1 ± 0.11	52.38
Ca	6.51 ± 0.05	13.77	6.56 ± 0.17	13.11	6.35 ± 0.36	15.89
Mg	1.6 ± 0.07	22.33	1.55 ± 0.22	24.76	1.5 ± 0.22	27.18
Na	3.49 ± 0.04	10.09	3.45 ± 0.16	8.83	3.36 ± 0.08	6.00
K	7.71 ± 0.08	8.86	7.86 ± 0.28	7.09	7.89 ± 0.53	6.74

Таблица 4. Результаты исследования магматических горных пород методом ЭДС, мас. % ($\delta_{\text{ЭДС}}$ — относительная погрешность определения методом ЭДС, δ — относительная погрешность определения методом ЭДС по сравнению с ИСП)

Элемент	ИСП	ЭДС	$\delta_{\text{ЭДС}}$, %	δ , %
Габбро				
Si	39.97	40.37	1.1	1.0
Ti	1.09	0.97	10.3	11
Al	13.11	13.21	2.6	0.76
Fe	20.1	21.26	2	5.8
Mn	0.42	0.36	8.3	14
Ca	11.92	11.76	3.1	1.3
Mg	9.46	8.11	2.5	14
Na	2.9	3.22	5.3	11
K	1.03	0.74	10.8	28
Андезитобазальт				
Si	51.13	54.48	0.3	6.6
Ti	3.22	2.29	3.1	29
Al	13.39	13.29	0.5	0.74
Fe	10.81	10.56	1.7	2.3
Mn	0.21	0.09	77.8	57
Ca	7.55	6.51	0.8	14
Mg	2.06	1.6	4.4	22
Na	3.17	3.49	1.1	10
K	8.46	7.71	1	8.9
Базальт				
Si	39.09	45.91	0.5	17
Ti	2.63	1.08	5.6	59
Al	14.44	15.41	1.3	6.7
Fe	17.8	12.71	1.7	29
Mn	0.44	0.23	13	48
Ca	7.84	7.75	2.2	1.2
Mg	10.98	10.76	0.9	2.0
Na	5.94	6.11	2	2.9
K	0.84	0.05	80	94
Анортозит				
Si	46.06	48.05	1.4	4.3
Ti	0.18	0.07	100	61
Al	25.31	24.82	1.3	1.9
Fe	1.52	3.11	20.6	104
Mn	0.05	0	0	100
Ca	20.27	17.29	2.9	15
Mg	1.19	1.08	25.9	9.2
Na	4.76	5.04	4.8	5.9
K	0.66	0.54	18.5	18
Долерит				
Si	38.15	40.22	0.5	5.4
Ti	3.35	2.07	5.3	38
Al	14.01	14.79	0.8	5.6
Fe	20.92	20.09	1.5	4.0
Mn	0.4	0.32	6.3	20
Ca	12.21	11.92	1	2.4
Mg	5.04	4.95	2	1.8
Na	4.17	4.45	0.9	6.7
K	1.75	1.22	2.5	30

0.125 мм. Отмечена тенденция к существенному увеличению как погрешности распределения результатов, так и к погрешности измерения по сравнению с эталонными значениями с уменьшением содержания элемента в образце.

Для повышения точности и надежности экспериментальных данных проводили 10 измерений для каждой горной породы с увеличением $200\times$ (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Погрешность результатов элементного анализа образцов магматических горных пород неизвестного состава методом ЭДС вполне приемлема для количественной оценки основных элементов и ощутимо увеличивается с уменьшением содержания элемента в образце. Относительная легкость пробоподготовки образцов к анализу, не требующая перевода образца в жидкую фазу, обуславливает принципиальную возможность применения метода ЭДС для оперативной количественной оценки состава магматических горных пород.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований по теме № 46.4.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bol'shakov A.A., Ganeev A.A., Nemets V.M.* // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 75. P. 289. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEN001174>
- Горбатенко А.А., Ревина Е.И.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 4. С. 7.
- Пупышев А.А., Данилова Д.А.* // Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. № 2–3. С. 131.
- Makishima A., Tanaka R., Nakamura E.* // Anal. Sci. 2009. V. 25. P. 1181. <https://doi.org/10.2116/analsci.25.1181>
- Hu Z., Gao S., Liu Y. et al.* // J. Anal. At. Spectrom. 2010. V. 25. P. 408. <https://doi.org/10.1039/b921006g>
- Zhang W., Hu Z., Liu Y. et al.* // Geostandards and Geoanalytical Research. 2012. V. 36. P. 271.
- Potts P.J., Webb P.C., Thompson M.* // Geostandards and Geoanalytical Research. 2015. V. 39. P. 315. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2014.00305.x>
- Окина О.И., Ляпунов С.М., Дубенский А.С. и др.* // Бюл. Моск. об-ва испытателей природы. Отд. геол. 2017. Т. 92. Вып. 5. С. 93.

9. *Окина О.И., Ляпунов С.М., Ермолаев Б.В. и др.* // 18 Междунар. конф. “Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле” М.: ИГЕМ РАН, 2018. С. 372.
10. *Butler O.T., Cairns W.R.L., Cook J.M. et al.* // *J. Anal. At. Spectrom.* 2018. V. 33. № 1. P. 8.
<http://dx.doi.org/10.1039/c7ja90059g>
11. *Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B. et al.* // *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. V. 26. P. 2373.
<https://doi.org/10.1039/c1ja10140d>
12. *Землянкина А.С., Коркина Д.А., Гринштейн И.Л.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 11. С. 19.
13. *Медведев А.А., Посеренин А.И.* // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № 12. С. 170.
<https://doi.org/10.25018/0236-1493-2017-12-0-170-175>
14. *Медведев А.А., Посеренин А.И.* // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 11. С. 115.
15. *Ревенко А.Г.* // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 2. С. 42.
16. *Duma Z.-S., Sihvonen T., Havukainen J. et al.* // *Micron.* 2022. V. 163. № 12. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.micron.2022.103361>
17. *Лейпунская Д.И., Гауэр З.Е., Флеров Г.Н.* // Атомная энергия. 1959. Т. 6. № 3. С. 315.
18. *Нарзыкулов Н.Б.* // Атомная энергия. 1968. Т. 24. № 1. С. 104.
19. *Attallah M.F., Abdou F.S., Aly H.F.* // *Radiochim. Acta.* 2021. V. 109. № 3. P. 225.
<https://doi.org/10.1515/ract-2020-0101>.
20. *Greenberg R.R., Bode P., Fernandes E.A.D.N.* // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2011. V. 66. P. 193.
21. *Дарьин А.В., Ракиун Я.В.* // Научный вестник НГТУ. 2013. № 2. С. 112.
22. *Obiajunwa E.I.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2001. V. 184. № 3. P. 437.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00766-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00766-2)
23. *Abbasi S.A., Rafique M., Mirb A.A. et al.* // *J. Radiation Res. Appl. Sci.* 2020. V. 13. № 1. P. 362.
<https://doi.org/10.1080/16878507.2020.1739801>
24. *Escárate P., Bailo D., Guesalaga A. et al.* // *Miner. Eng.* 2009. V. 22. № 6. P. 566.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.01.009>
25. *Крнев В.А., Фомичев С.В., Печёнкина Е.Н. и др.* // Хим. технология. 2021. Т. 22. № 2. С. 69.
<https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-2-69-7>
26. *Печёнкина Е.Н., Бербекова Е.И., Кондаков Д.Ф. и др.* // Хим. технология. 2022. Т. 23. № 9. С. 399.
<https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-9-399-401>
27. *Krenev V.A., Fomichev S.V., Pechenkina E.N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 11. P. 1446.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110093>
28. *Печёнкина Е.Н., Кренёв В.А., Фомичёв С.В. и др.* // Хим. технология. 2023. № 7. С. 247.
29. *Печёнкина Е.Н., Кренёв В.А., Фомичёв С.В. и др.* // Хим. технология. 2023. № 10. С. 362.

APPLICATION OF ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY TO QUANTIFY THE CHEMICAL COMPOSITION OF IGNEOUS ROCKS

**E. N. Pechenkina^{a,*}, V. A. Krenev^a, S. V. Fomichev^a, D. F. Kondakov^a,
E. I. Berbekova^a, A. A. Mikhaylov^a**

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: pechenkina@igic.ras.ru*

The possibility of using the method of energy-dispersive X-ray spectroscopy for quantitative assessment of the chemical composition of igneous rocks without their transfer into solution is considered. Statistical processing of the measurement results was carried out and the error of the method in comparison with the inductively coupled plasma spectrometry method was shown.

Keywords: EDS, gabbro, basalt, basaltic andesite, dolerite, anorthosite