

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

УДК 543.054

Ю.В. Аношкина, Е.М. Асочакова, О.В. Бухарова, П.А. Тишин

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СХЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ УГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОД С ПОСЛЕДУЮЩИМ АНАЛИЗОМ ВЫСОКОЗАРЯДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

Приведены результаты лабораторных исследований по созданию методики анализа горных пород, содержащих углеродистое вещество. Исследования проводились с использованием стандартного образца состава черного сланца СЛг-1 Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск). Подобраны оптимальные условия кислотного разложения углеродистых горных пород с последующим определением высокозарядных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Изучено влияние предварительного обжига образцов на степень извлечения анализируемых элементов.

Ключевые слова: углеродистые породы; ИСП-МС; геологические образцы.

В последние годы метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) стал основным методом элементного и изотопного анализа редких и рассеянных элементов для решения геохимических задач. ИСП-МС обладает широким диапазоном определяемых концентраций (9 порядков) и низкими пределами обнаружения (до 10^{-2} нг/л в растворе). Поскольку потенциалы ионизации всех металлов меньше потенциала ионизации аргона, ИСП-МС позволяет анализировать более 80 элементов как природного, так и техногенного происхождения.

Тем не менее основной проблемой остается пробоподготовка геологических матриц к ИСП-МС. К настоящему времени разработано довольно много схем вскрытия геологических образцов, но большинство из них многоступенчаты, трудоемки и длительны во времени [1–3]. В частности, в центре коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» Томского государственного университета разработано и внедрено несколько способов анализа горных пород разной природы, позволяющих достоверно определять высокозарядные элементы [4].

Углеродистые горные породы являются одними из наиболее сложных объектов для кислотного разложения, поскольку содержат высокое количество кремния, алюминия, железа, магния и углеродистого вещества. Имеющиеся в настоящее время схемы переведения такого рода образцов в раствор не позволяют вскрыть образец нацело. В связи с этим перед нами была поставлена задача оптимизации существующей схемы химической пробоподготовки для углеродистых горных пород и последующего определения высокозарядных элементов методом ИСП-МС.

Для решения поставленной проблемы нами был проведен ряд экспериментов по выявлению нескрываемой фракции на каждой стадии пробоподготовки. Исследования проводились на стандартном образце состава сланца черного (СЛг-1) Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск). В качестве схемы химической пробоподготовки был выбран метод разложения горных пород, наиболее часто встречающийся в литературе. Образец массой 0,1 г обрабаты-

вался смесью $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (3:1) и подвергался микроволновому воздействию в закрытой системе при температуре 200°C и мощности 700 Вт. После этого образец выпаривался досуха, обрабатывался концентрированной HCl . Полученный хлоридный раствор снова упаривался, а осадок переводился в нитратную среду путем растворения в концентрированной азотной кислоте.

После каждой стадии разложения были отобраны образующиеся осадки и изучены в сканирующем режиме на растровом электронном микроскопе TESCAN Vega LMU, оснащенный энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCA Energy 350. Надосадочная жидкость была проанализирована методом ИСП-МС. В ходе проведения эксперимента было выявлено, что на первой стадии происходит разложение матрицы с образованием нерастворимых фторидов алюминия, калия, железа. Состав осадка можно представить в виде комплексного фторидно-окисного соединения: $0,01\text{K}_2\text{O} \cdot 0,08(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{O} \cdot 0,08\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,01\text{F}$ с незначительными примесями Y, Zr, Ta. При этом в твердой фазе сложных фторидных агрегатов наблюдаются участки, обогащенные высокозарядными, главным образом редкоземельными элементами. На последующих стадиях разложения происходит образование хлопьевидных агрегатов фторида алюминия и изометричных шестигранных индивидов фторида калия: $0,03\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,1\text{MgO} \cdot 0,13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,4\text{F}$ и $0,01\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,05 (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot 0,05\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,09\text{SiO}_2 \cdot 0,13\text{K}_2\text{O} \cdot 1,17\text{F}$ соответственно. На данной стадии разложения фториды РЗЭ частично переходят в раствор, однако в матрице фторида алюминия можно наблюдать комковатые обособления с высокой концентрацией La, Ce, Nd, Y (рис. 1).

Исходя из проведенных исследований, был сделан вывод о неполном вскрытии геологической матрицы на первой стадии разложения. Используемая схема пробоподготовки была модернизирована путем добавления стадии 4-часового выдерживания образца в открытой системе с постепенным добавлением 10 мл HF при температуре $\approx 70^\circ\text{C}$ для максимальной отгонки кремния в виде фторида, что позволит избежать образования в дальнейшем сложных фтористых алюмосиликатов. Схему химической пробоподготовки можно описать следующим образом. Образец массой 0,1 г обрабатывался 10 мл HF с 4-часовым выдерживанием в от-

крытой системе при температуре $\approx 70^{\circ}\text{C}$, после чего добавлялось 2 мл конц. HNO_3 . Образцы подвергались микроволновому воздействию в закрытой системе при мощности 700 W с постепенным поднятием температуры до 200°C . После этого образец выпаривался досуха, дважды обрабатывался 6,2 М HCl , затем вновь выпари-

вался и обрабатывался конц. HNO_3 . После чего сухой остаток переводился в раствор 15% HNO_3 . В качестве внутреннего стандарта использовался индий. Непосредственно перед проведением ИСП-МС измерений образец разбавляли до концентрации азотной кислоты в растворе 3%. Фактор разбавления составил 1 000.

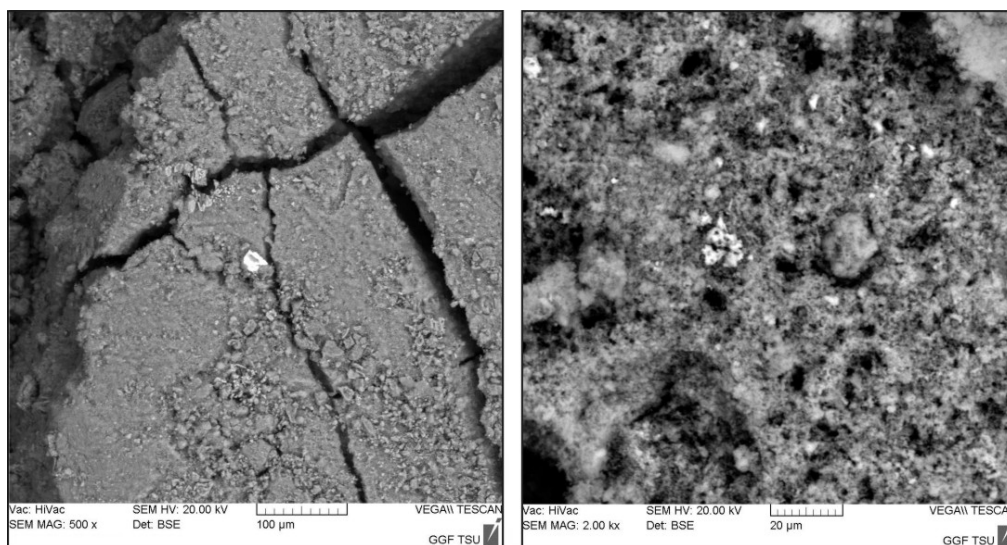


Рис. 1. Комковатые обособления соединений РЗЭ в матрице осадка (изображение получено в РЭМ)

Изменения, внесенные в пробоподготовку, улучшили результаты анализа, но, тем не менее, не позволили разложить образец без осадка. При этом наблюдалось занижение результатов для РЗЭ. Поскольку образец СЛг-1 отличается высоким содержанием углистого вещества, нами было выдвинуто предположение о взаимосвязи занижения результатов с наличием углистого вещества. В качестве способа устранения углистой составляющей была предложена предварительная термическая обработка. С целью выявления температуры, при которой достигается максимальный выжиг углистого вещества, образец был подвержен синхронно-му термическому анализу (СТА).

При исследовании стандартного образца черного сланца (СЛг-1) мы воспользовались методикой, пред-

ложенной в работе коллектива авторов [5]. В качестве основного критерия при определении углистого вещества была выбрана температура начала экзотермического эффекта. Образец СЛг-1 содержит термоактивные минералы, такие как хлорит, карбонаты, серицит, монтмориллонит, термические эффекты которых регистрируются в одинаковых с углистым веществом интервалах температур, что в свою очередь делает невозможным его фазовую диагностику. В этом случае рекомендуется двукратное нагревание образца. На первом этапе проба нагревалась до 1100°C со скоростью 40°C в минуту в воздушной среде с плотно прилегающими крышками, тем самым мы избавлялись от термических эффектов, характерных для минералов анализируемого образца (рис. 2).

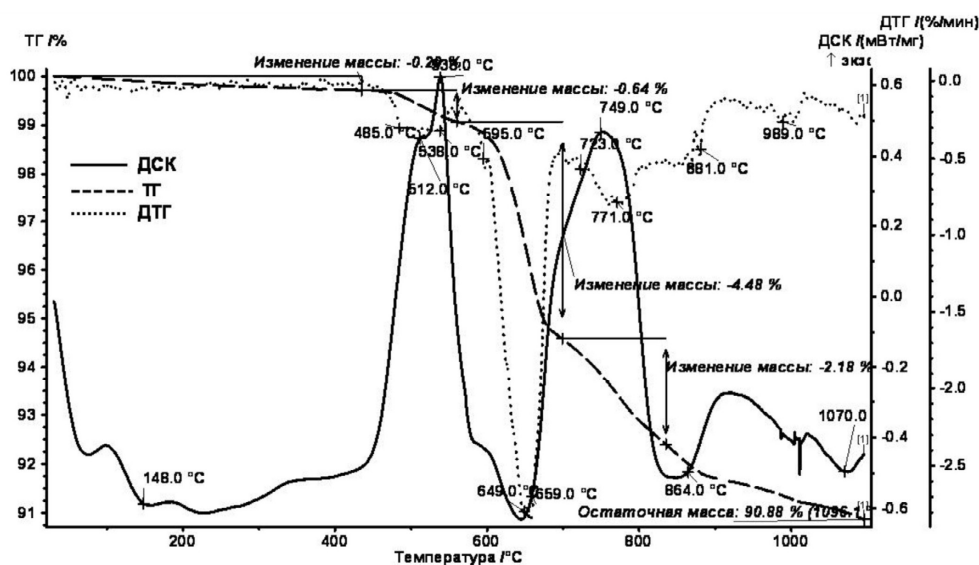


Рис. 2. Термограмма пробы СЛг-1, первый нагрев

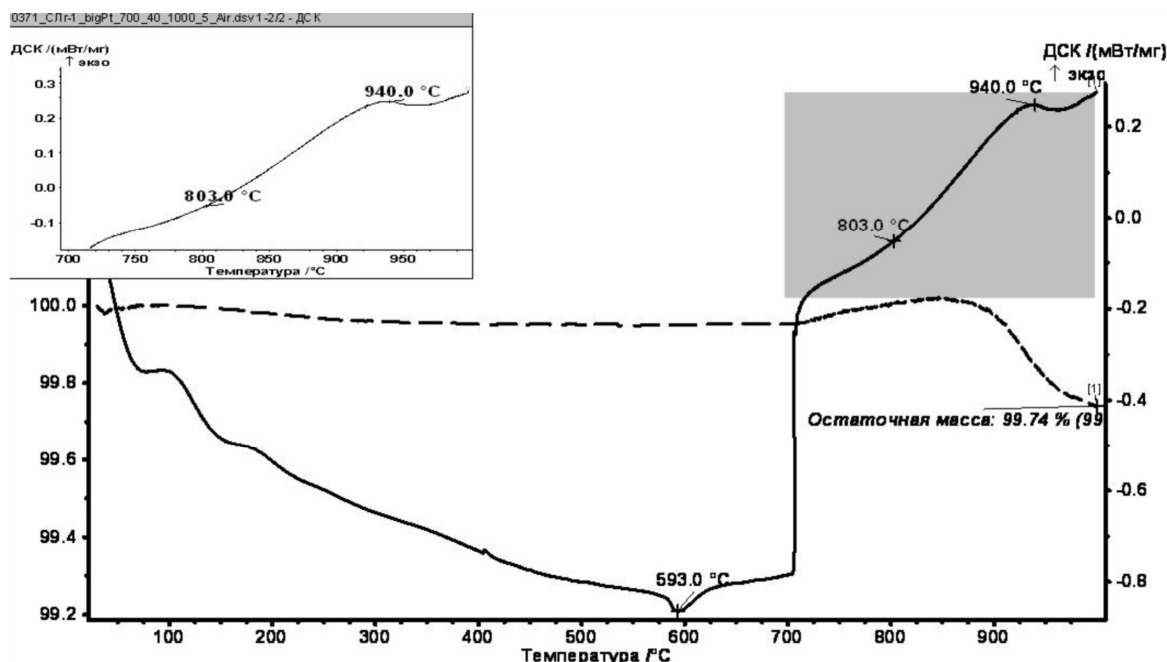


Рис. 3. Термограмма пробы СЛг-1, второй нагрев в открытых тиглях

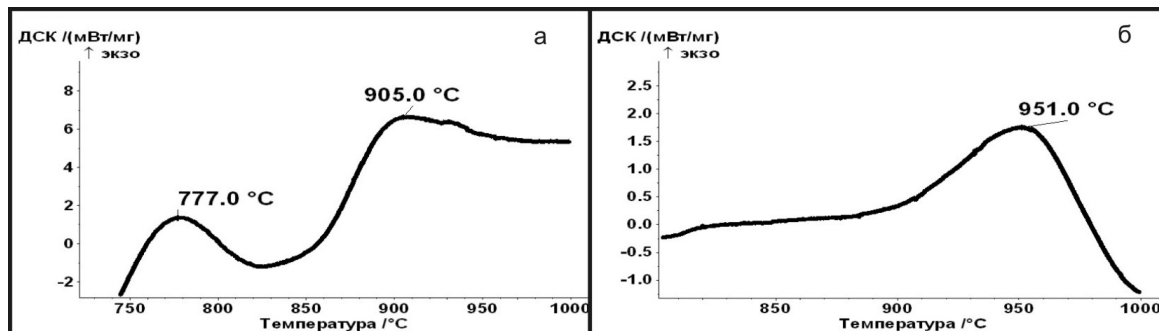


Рис. 4. Термограмма чистого графита (а) и осадка после разложения пробы СЛг-1 (б)

При втором нагревании эта же проба нагревалась в открытых тиглях по следующей температурной программе: до 700°C со скоростью 40°C/мин, до 1000°C со скоростью 5°C/мин (рис. 3). На первом сегменте нагревания на ДСК кривой четко отмечается эндотермический пик полиморфного превращения α -кварца в β -кварц (579°C). На втором сегменте на термогравиметрической кривой наблюдается небольшое увеличение массы образца, которое после уменьшается на 0,26%. На кривой ДСК регистрируется пологий экзотермический эффект. Температура начала экзотермического эффекта 803°C. Пик 940°C отвечает началу интервала потери массы, что свидетельствует о выгорании углерода из пробы путем перехода в углекислый газ. Результаты эксперимента подтверждают наличие в пробе графитизированного вещества, а растянутый экзотермический эффект говорит о его сложном строении, в частности о наличии большого разброса размеров чешуек графита.

Для подтверждения достоверности полученных данных термическому анализу были подвергнуты осадок, образующийся после химической пробоподготовки, и чистый графит (рис. 4). Морфология полученных кривых ДСК указывает на принадлежность полученного экзотермического эффекта к группе графита. Разли-

чие между значениями максимумов температур выжигания чистого графита (905°C) и графита в осадке (951°C) объясняется их структурными различиями (разное соотношение скрытокристаллической и мелкочешуйчатой форм).

Температурные параметры, полученные методом СТА, позволили выделить диапазон максимального выжигания углистой составляющей пробы. В соответствии с этим нами был поставлен эксперимент по выжигу углистого вещества. Образцы выжигались 2, 8, 15 ч при температуре 500 и 850°C в муфельной печи. Температура 500°C была выбрана как наиболее часто встречающаяся в литературе для обжига горных пород. Температура 850°C согласуется со средней температурой экзотермического пика углистого вещества. Потери при прокаливании приведены в табл. 1. Результаты ИСП-МС измерений образцов приведены в табл. 2.

Таблица 1
Потери при прокаливании СО СЛг-1, %

Температура, °C	Время, ч		
	2	8	15
500	0,2	5,5	5,4
850	8,30	8,7	8,6

Таблица 2

Извлечение некоторых высокозарядных элементов в зависимости от режима обжига СО СЛг-1, г/т

Элемент	Аттестованное значение, г/т	Без обжига	500°C			850°C		
			2 ч	8 ч	15 ч	2 ч	8 ч	15 ч
Li	50 ± 8	45,01	45,36	48,36	46,79	50,59	50,31	50,61
Be	2,4*	1,92	1,89	2,06	2,08	2,30	2,37	2,30
Sc	20 ± 3	12,95	15,28	16,90	14,70	18,14	20,82	18,54
Sr	142 ± 15	126,21	125,29	141,07	127,44	141,47	142,73	142,68
Nb	12 ± 2	10,58	10,02	11,14	10,82	12,12	12,05	11,87
Cs	4,0 ± 0,7	3,64	3,77	4,02	3,86	3,88	4,15	4,30
La	28 ± 5	19,52	23,98	23,14	23,10	24,36	28,49	26,52
Ce	53 ± 8	41,56	48,60	48,41	48,83	50,16	52,85	52,66
Pr	6,2 ± 1,2	6,16	6,16	5,92	5,91	6,26	6,26	6,24
Nd	25 ± 4	23,99	23,25	23,45	22,67	24,75	25,48	25,15
Sm	5,4 ± 0,8	4,71	4,92	4,66	4,28	4,74	5,38	5,36
Eu	1,2 ± 0,2	1,06	1,07	1,05	0,94	1,04	1,26	1,00
Tb	0,74*	0,43	0,42	0,45	0,36	0,41	0,68	0,62
Lu	0,40 ± 0,07	0,27	0,25	0,28	0,22	0,23	0,41	0,38
Hf	4,7 ± 0,7	4,56	4,53	4,46	4,59	4,39	4,69	4,62
Ta	0,7*	0,78	0,67	0,72	0,74	0,70	0,71	0,72
Pb	14,9 ± 2,8	14,52	14,73	14,18	14,94	14,69	14,88	14,63
Th	7,1 ± 1,1	6,27	6,63	7,25	6,79	6,38	7,16	7,11
U	1,65 ± 0,23	1,54	1,48	1,61	1,59	1,60	1,67	1,68

*Данные, установленные ориентировочно.

Видно, что увеличение экспозиции обжига особенно влияет на извлечения легких РЗЭ. Правильность полученных результатов для СО СЛг-1 была оценена по t-критерию. Результаты проверки приведены в табл. 3. При

вероятности 0,95 расхождение между результатами было признано незначимым. На основании проведенных экспериментов стадия предварительного обжига была включена в схему пробоподготовки углеродистых горных пород.

Таблица 3

Оценка правильности полученных результатов анализа СЛг-1 по критерию Стьюдента

Элемент	Аттестованное значение С, г/т	X, г/т	t экс.	t табл. (p = 0,95)	Вывод
Rb	112	110,10	3,47	4,3027	Отсутствие систематической составляющей погрешности. Расхождение между аттестованным значением и полученными результатами незначимо
Nb	12	12,02	0,26		
Sc	20	19,95	0,07		
Sr	142	143,48	1,02		
Zr	176	170,01	1,21		
Cs	4	4,27	1,98		
Ba	376	354,59	1,33		
La	28	28,47	0,31		
Ce	53	53,40	0,62		
Pr	6,2	6,24	0,96		
Nd	25	25,40	0,38		
Sm	5,4	5,55	0,72		
Eu	1,2	1,14	0,49		
Th	7,1	7,12	0,05		
U	1,65	1,62	2,78		

Таким образом, нами был установлен характер преобразования вещества на разных стадиях химической пробоподготовки. Обнаружено, что невоскрываемый субстрат с редкоземельными компонентами может иметь взаимо-

связь с углеродистым веществом, содержащимся в породе. Это позволило модернизировать схему химической пробоподготовки путем изменения параметров разложения и введения стадии предварительного обжига.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаева И.В., Палесский С.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) // Геохимия. 2008. № 10. С. 1085–1091.
2. Мысовская И.Н., Смирнова Е.В., Ложкин В.И., Пахомова Н.Н. Новые данные по определению редких и рассеянных элементов в геологических стандартных образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, № 10. С. 60–66.
3. Cassata B., Giaretta A., Mezzacasa G. Determination of Rare Earth and Other Trace Elements in Rock Samples by ICP-Mass Spectrometry: Comparison With Other Techniques // Atomic spectroscopy. 1990. Vol. 11, № 6. P. 222–228.
4. Аношкина Ю.В., Никитина Е.И. Масс-спектральное (с индуктивно-связанной плазмой) определение редкоземельных элементов, циркония, гафния, ниобия и тантала в геологических образцах с применением микроволнового разложения // Петрология магматических и метаморфических комплексов : материалы Всерос. науч. конф. Томск, 2009. Вып. 7. С. 9–12.
5. Иванова В.П., Касатова Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л. : Недра, 1974. 393 с.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 26 марта 2012 г.