

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-11-22-26>

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ХРОМА В ТИТАН-ЦИРКОНИЕВЫХ ПЕСКАХ БЕШПАГИРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© Ярослава Вадимовна Куминова^{1*}, Вера Александровна Филичкина¹,
Михаил Николаевич Филиппов², Александр Сергеевич Козлов¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4; *e-mail: kuminova.yv@misis.ru

² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, д. 31; e-mail: mn@filippov.org.ru

*Статья поступила 10 сентября 2022 г. Поступила после доработки 10 сентября 2022 г.
Принята к публикации 28 сентября 2022 г.*

При проведении геологоразведочных работ получение оперативной информации о химическом составе образцов с разных участков месторождения обуславливает необходимость применения экспрессных методов анализа. В настоящее время для этой цели применяют рентгенофлуоресцентный анализ с использованием метода внешнего стандарта и его модификаций. Существующие аттестованные методики предполагают построение градуировочных характеристик с использованием стандартных образцов состава. В статье предложено использовать для определения цветных металлов в пробах титан-циркониевых песков Бешпагирского месторождения экспрессный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) в варианте метода фундаментальных параметров, осуществлен выбор условий анализа. Показано, что при использовании метода фундаментальных параметров показатели точности результатов определения Ti и Zr в оксидной форме не уступают показателям, полученным по аттестованной методике.

Ключевые слова: титан-циркониевые пески; рентгенофлуоресцентный анализ; метод фундаментальных параметров; аналитический контроль минерального сырья; альтернативные сырьевые источники.

X-RAY FLUORESCENT DETERMINATION OF TITANIUM, ZIRCONIUM, AND CHROMIUM IN TITANIUM-ZIRCONIUM SANDS OF THE BESHAPAGIRSKOE DEPOSIT

© Yaroslava V. Kuminova^{1*}, Vera A. Filichkina¹,
Mikhail N. Filippov², Alexander S. Kozlov¹

¹ National University of Science and Technology "MISIS", 4, Leninskii prosp., Moscow, 119049, Russia;
*e-mail: kuminova.yv@misis.ru

² Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, 31, Leninskii prosp., Moscow, 119991, Russia;
e-mail: mn@filippov.org.ru

Received September 10, 2022. Revised September 10, 2022. Accepted September 28, 2022.

Gaining current information about the chemical composition of samples from different areas of the deposit during geological exploration necessitates the use of methods of rapid analysis, most often X-ray fluorescence analysis in combination with a method of external standard and its modifications. The existing certified methods assume the construction of calibration characteristics using reference standards. We propose to use a rapid method of X-ray fluorescence analysis (XRF) in a version of the method of fundamental parameters to determine non-ferrous metals in the samples of titanium-zirconium sands of the Beshpagirskoye deposit and specified conditions of analysis. It is shown that when using the method of fundamental parameters, the accuracy indicators are highly competitive with the indicators obtained by the certified method.

Keywords: titanium-zirconium sands; X-ray fluorescence analysis; method of fundamental parameters; analytical control of mineral raw materials; alternative raw material.

Введение

Предварительная аналитическая оценка состава является необходимым этапом при развед-

ке новых, в том числе бедных, сырьевых источников цветных металлов. К таковым относится Бешпагирское титан-циркониевое месторожде-

ние, расположенное в Ставропольском крае. Месторождение, исследования которого ведутся с середины прошлого века, представляет собой совокупность погребенных россыпных залежей, залегающих субгоризонтально в виде геологических тел пластовой морфологии [1, 2]. Рудные пески локализируются в бешпагирской свите среднесарматского возраста и характеризуются наличием косой, волнистой и горизонтальной слоистости, по плоскостям которой обособляются тонкие слойковые выделения черного шлиха.

Тяжелые минералы, составляющие черный шлик, в контурах россыпных залежей титан-циркониевых песков (далее — Ti-Zr пески) имеют не только слойковый, но и рассеянно-зернистый характер распределения. При этом легкая фракция, представленная силикатами, составляет 96,15 % от основной массы рудных песков [3]. Среднее содержание полезных минералов (циркон, рутил, ильменит) — 40 кг/м³, тогда как богатое месторождение содержит в среднем около 70 кг/м³ полезных минералов. Запасы ZrO₂ составляют 120,9 тыс. т, и прогнозные ресурсы — 319,1 тыс. т при содержании циркона 10–13 кг/м³, рутила — 10,8 кг/м³, ильменита — 36,5 кг/м³, условного ильменита — 103–114 кг/м³ [4]. В настоящее время месторождение разведано по сети скважин; наиболее изучен Южный участок, где подсчитанные запасы Ti-Zr песков составляют порядка 20 млн м³. В 2006 г. Государственной комиссией по запасам были утверждены и поставлены на государственный учет титан-циркониевые пески южной части месторождения по промышленным категориям в размере 22,6 млн м³. Кроме того, достаточно высокое содержание алюмосиликатов в россыпях делает месторождение перспективным источником отечественного сырья для алюминиевой промышленности.

Шлихоминералогический метод, исторически применяемый для оценки качества рудных песков и перспективности месторождений, обладает рядом недостатков [5]. На всех этапах подготовки шлиха возможны изменения состава пробы. Это может приводить, в частности, к занижению оценочных количеств целевых компонентов в исследуемых образцах. Одним из наиболее удачных методов анализа черного шлиха, используемых для оценки перспективности месторождений, является рентгенографический количественный фазовый анализ [6]. Однако уже на этапе разработки месторождения такой подход становится слишком сложным и неоперативным.

В настоящее время для подобных объектов применяют рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) с использованием метода внешнего стандарта и его модификаций [7–9], как это предусмотрено, например, аттестованной методикой

НСАМ № 496-РС [10]. В реальных условиях возникает сложность в подборе адекватных стандартных образцов (СО) из-за различия элементного состава проб на разных участках геологоразведки, что накладывает определенные ограничения при реализации методики.

Так как методика НСАМ № 496-РС относится к широкому классу объектов (горным породам, рудам и продуктам их переработки), разработка экспрессного рентгенофлуоресцентного анализа с использованием метода фундаментальных параметров требует более детального исследования с точки зрения анализа песков.

В данной работе для исследования возможности применения метода РФА в варианте фундаментальных параметров для определения цветных металлов в образцах титан-циркониевых песков южного участка Бешпагирского месторождения провели анализ проб с использованием методов внешнего стандарта и фундаментальных параметров (МФП).

Экспериментальная часть

Отбор и подготовка проб. Пробы с месторождения отбирали в соответствии с методикой НСОМТИ № 102 [11]. Отобранные пробы размалывали на кольцевом виброистирателе Herzog HSM 100 в контейнере из карбида вольфрама до степени измельчения не более 50 мкм. Размеры частиц образцов контролировали методом статического светорассеяния с использованием лазерного анализатора частиц Shimadzu SALD 7800nano. Диапазон размеров частиц — от 0,03 до 77 мкм, доля частиц размером 10–35 мкм составляет порядка 80 %. Полученный диапазон размеров частиц обеспечивает необходимую однородность материала пробы, качество поверхности излучателя и прочность подготовленного образца для анализа. Исследования образцов титан-циркониевых песков с преобладающим размером частиц >60 мкм показали, что при проведении анализа под вакуумом происходит разрушение образца.

Размолотые пробы прессовали на основу из борной кислоты с использованием гидравлического пресса (диаметр пуансона — 40 мм, усилие прессования — 200 кН, время удержания усилия — 10 с). Навеска пробы в каждом случае составляла 1 г.

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов с использованием метода внешнего стандарта. Для исследуемых объектов наиболее близкой является аттестованная методика [7], в которой описан метод внешнего стандарта с использованием нормировки аналитического сигнала на интенсивность линии некогерентного рассеяния характеристического излучения рентгеновской

Таблица 1. Стандартные образцы для РФА

Table 1. Reference standards for XRF analysis

Наименование СО	Регистрационный номер	Массовая доля компонентов, %	
		TiO ₂	Zr
СГ-1А	ГСО 520-84П	0,072 ± 0,005	0,069 ± 0,007
СГХ-1	ГСО 3131-85	0,50 ± 0,02	0,013 ± 0,001
СГД-1А	ГСО 521-84П	1,71 ± 0,04	0,024 ± 0,002
СЦ-1	ГСО 2273-82	20,69 ± 0,30	3,87 ± 0,09
IMJ	ОСО 324-00	7,09 ± 0,20	—
СГ-3	ГСО 3333-85	0,26 ± 0,01	0,047 ± 0,005

трубки (метод «стандарта-фона»). Это позволяет частично компенсировать неадекватность используемых стандартных образцов.

Для построения градуировочной характеристики использовали стандартные образцы горных пород и руд (СГ-1А, СГХ-1, СГД-1А, СГ-3, IMJ и др.), информация о которых представлена в табл. 1.

Анализ проб титан-циркониевых песков методом внешнего стандарта проводили с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией Axios Advanced Pro (материал анода — Rh) по аналитическим линиям K-серий характеристического рентгеновского спектра определяемых элементов (TiK_{α1}, ZrK_{α1}). Определяемые элементы — титан и цирконий. Условия проведения анализа: напряжение на аноде — 50 – 60 кВ, используемые кристалл-анализаторы — LiF220 и PX10, ток на трубке — 50 мА, время набора данных — 8 – 16 с, измерение фона — 6 – 10 с.

Матричные эффекты и нестабильность экспериментальных условий учитывали с помощью линий сравнения — некогерентно рассеянного излучения RhK_{α1} анода рентгеновской трубки. Соотношение интенсивностей аналитической линии элемента и линии сравнения не зависит от стабильности работы первичного источника рентгеновского излучения. Влияние состава пробы при наличии избирательных эффектов учитывали с помощью полуэмпирических поправок, которые находили с использованием стандартных образцов состава. Определению титана мешает барий, характеристические линии которого накладываются на аналитические линии титана, что приводит к существенному увеличению порога обнаружения элемента. На аналитическую линию циркония накладывается K_{β1} линия стронция, что также учитывали при проведении анализа.

В ходе анализа были определены коэффициенты фоновых зависимостей по двум пробам, не содержащим определяемых элементов, и построены зависимости величины фона на месте

аналитических линий титана и циркония от интенсивности некогерентно рассеянного излучения анода рентгеновской трубки.

Внутренний оперативный контроль правильности результатов осуществляли посредством анализа стандартных образцов ильменит-магнетитовой руды IMJ и циркониевой руды СЦ-1 с содержаниями TiO₂ и Zr 7,09 и 3,87 % соответственно, а также альбитизированного гранита СГ-1А с содержаниями TiO₂ и Zr 0,072 и 0,069 % соответственно. Используемые стандартные образцы были зашифрованы и проанализированы совместно с остальными образцами титан-циркониевых песков.

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов с использованием метода фундаментальных параметров. Необходимость применения адекватных стандартных образцов вносит определенные ограничения в реализацию методики, поскольку переменчивость элементного состава образцов влияет на конечные результаты анализа. Использование метода фундаментальных параметров позволяет при построении градуировочной характеристики обходиться без стандартных образцов, тем самым сокращая время анализа [12 – 14].

Анализ с использованием метода фундаментальных параметров проводили с использованием рентгеновского спектрометра ARL 9900. В качестве источника излучения в приборе применяется вертикально расположенная над образцом рентгеновская трубка мощностью 3,6 кВт с Rh-анодом. Используемый в работе ARL 9900 Workstation укомплектован гониометром G45, в состав которого входит два детектора — проточный пропорциональный (FPC) и сцинтилляционный (SC), и 6 кристаллов — AX16C, AX09, AX03, PET, LiF200, LiF220. Анализ проводят в вакууме (остаточное давление <4 Па), что позволяет минимизировать поглощение излучения и повысить интенсивность аналитического сигнала. Для работы с ARL 9900 Workstation использовали два программных пакета: OXSAS и UniQuant. С помощью ПО OXSAS осуществляется управле-

Таблица 2. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов титан-циркониевых песков ($n = 3$; $P = 0,95$)
Table 2. The results of XRF analysis of titanium-zirconium sands ($n = 3$; $P = 0.95$)

Номер пробы	Массовая доля элемента, %			
	Метод фундаментальных параметров		Метод внешнего стандарта	
	Ti	Zr	Ti	Zr
1	$0,29 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,02$
2	$0,44 \pm 0,08$	$0,15 \pm 0,04$	$0,46 \pm 0,09$	$0,16 \pm 0,04$
3	$0,44 \pm 0,08$	$0,15 \pm 0,04$	$0,45 \pm 0,08$	$0,16 \pm 0,04$
4	$0,31 \pm 0,06$	$0,05 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,07$	$0,07 \pm 0,02$
5	$0,39 \pm 0,07$	$0,07 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,07$	$0,08 \pm 0,02$
6	$0,51 \pm 0,09$	$0,07 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,09$	$0,08 \pm 0,02$
7	$0,14 \pm 0,02$	$0,012 \pm 0,002$	$0,16 \pm 0,02$	$0,013 \pm 0,001$
8	$0,11 \pm 0,01$	$0,005 \pm 0,001$	$0,12 \pm 0,01$	$0,007 \pm 0,001$

ние спектрометром, реализуется создание метода измерения для определенного типа образцов, а при необходимости использования стандартных образцов осуществляется построение градуировочных характеристик. Программный пакет UniQuant интегрирован в ПО OXSAS и используется для реализации метода фундаментальных параметров. В уравнениях связи используются коэффициенты чувствительности, вычисленные производителем для каждого элемента при анализе стандартных образцов. В программном пакете UniQuant в автоматическом режиме рассчитываются коэффициенты, описывающие матричные эффекты для определенного типа образцов, данные о которых вносятся на этапе создания метода.

При определении состава предполагалось, что все элементы в образцах находятся только в оксидной форме, другие формы нахождения элементов в образцах отсутствуют. В ходе проведения анализа измеряли общую интенсивность (линия плюс фон), а также интенсивность фона. Из полученных данных определили интенсивности аналитических линий, а затем с учетом оксидной формы нахождения определяемых элементов рассчитали содержание оксидов. Общее время анализа составило 15 мин. Условия проведения анализа: напряжение на аноде — 60 кВ, используемые кристалл-анализаторы — LiF220 и LiF200, ток на трубке — 40 – 60 мА, время набора данных — 12 с, измерение фона — 12 с.

Обсуждение результатов

Результаты анализа, полученные методами внешнего стандарта и фундаментальных параметров, представлены в табл. 2.

По полученным результатам анализа были рассчитаны показатели внутрилабораторной прецизионности разработанного способа рентгенофлуоресцентного определения титана и цир-

Таблица 3. Значения стандартного отклонения и пределов внутрилабораторной прецизионности для результатов рентгенофлуоресцентного анализа титан-циркониевых песков

Table 3. Standard deviations and intra-laboratory precision for the results of XRF analysis of Ti-Zr sands

Аналит	$S_{I(TO)}$	$I(TO)$
Ti	0,029	0,096
Zr	0,018	0,059

кония в титан-циркониевых песках с использованием метода фундаментальных параметров (табл. 3). Показатель внутрилабораторной прецизионности методики анализа в виде предела промежуточной прецизионности — $I(TO)$ для содержания, соответствующего содержанию компонента в образце, рассчитывают по формуле: $I(TO) = Q(P, n)S_{I(TO)}$, где n — число параллельных определений. В нашем случае $n = 3$, $Q(P, n) = 3,31$.

Заключение

Исследован вариант РФА с использованием фундаментальных параметров для анализа титан-циркониевых песков, который характеризуется экспрессностью и простотой, что является бесспорным преимуществом при анализе большого объема проб геологических объектов. Показано, что в диапазонах определения Ti (0,1 – 0,6 %) и Zr (0,001 – 0,2 %) при реализации РФА в варианте МФП относительная погрешность определения составила менее 14 % для титана и менее 20 % для циркония, что согласуется с результатами РФА с использованием метода внешнего стандарта, полученных по методике [7], согласно которой пределы допускаемой погрешности (относительной) лежат в диапазоне 4 – 14 % для TiO_2 и 6 – 41 % для ZrO_2 в зависимости от содержания аналитов в образце.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чефранова А. В., Лаломов А. В., Борисовский С. Б. и др. Геохимические особенности типоморфных метаморфических минералов Бешпагирского месторождения редкометалльно-титановых россыпей / Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2015. Т. 1. № 10. С. 46 – 51.
2. Быховский Л. З., Васильев А. Т., Забирко А. Г. О проекте освоения Бешпагирского комплексного россыпного редкометалльно-титанового месторождения / Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2010. № 2. С. 68 – 75.
3. Веремеева Л. И. Ti-Zr россыпи юга России: структурно-геоморфологические и минералогическо-технологические аспекты / Разведка и охрана недр. 2011. № 6. С. 44 – 51.
4. Кременецкий А. А., Веремеева Л. И., Архипова Н. А. и др. Экономическая модель рационального недропользования на примере ставропольского Ti-Zr россыпного района / Разведка и охрана недр. 2006. № 9 – 10. С. 13 – 26.
5. Спорыхина Л. В., Васильев А. Т., Быховский Л. З. и др. К вопросу совершенствования оценки качества рудных песков титаноносных (титаносодержащих) россыпей / Разведка и охрана недр. 2016. № 2. С. 70 – 76.
6. Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) черных шлихов из рудных (Ti-Zr) песков (на примере Бешпагирского месторождения). Инструкция № 54 НСОММИ. — М.: ВИМС, 2005. — 19 с.
7. Meftah N., Mahboub M. S. Spectroscopic characterization of sands dunes minerals of El-Oued (Northeast Algerian Sahara) by FTIR, XRF and XRD analyses / Silicon. 2020. Vol. 12. N 1. P. 147 – 153. DOI: 10.1007/s12633-019-00109-5
8. Raneri S., Botto A., Campanella B., et al. Increasing resolution in chemical mapping of geomaterials: From X-ray fluorescence to laser-induced breakdown spectroscopy / Spectrochim. Acta. Part B. 2022. Vol. 194. 106482. DOI: 10.1016/j.sab.2022.106482
9. Fazal A. G., Shah F., Miraj M. A., et al. Geochemical Analysis of Cretaceous Shales from the Hazara Basin, Pakistan: Provenance Signatures and Paleo-Weathering Conditions / J. Mar. Sci. Eng. 2022. Vol. 10. N 6. P. 800. DOI: 10.3390/jmse10060800
10. НСАМ № 496-РС. Определение массовой доли титана, ванадия, железа и циркония в горных породах, рудах и продуктах их переработки рентгеноспектральным флуоресцентным методом. — М.: ВИМС, 2015.
11. НСОМТИ № 102. Отбор технологических проб при геолого-разведочных работах на рудные полезные ископаемые. — М.: ВИМС, 2014.
12. Борходоев В. Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. — Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. — 279 с.
13. Mantler M., Kawahara N. How accurate are modern fundamental parameter methods? / Rigaku J. 2004. Vol. 21. N 2. P. 17 – 25.
14. Beckhoff B., Kanngieser B., Langhoff N., et al., eds. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. — Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. — 863 p.
15. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизи-

онности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2013. — 58 с.

REFERENCES

1. Chefranov A. V., Lalomov A. V., Borisovsky S. B., et al. Geochemical features of typomorphic metamorphic minerals of the Beshpagir deposit of rare metal-titanium placers / Akt. Probl. Gum. Estestv. Nauk, 2015. Vol. 1. N 10. P. 46 – 51 [in Russian].
2. Bykhovsky L. Z., Vasiliev A. T., Zabirko A. G. On the project for the development of the Beshpagir complex placer rare-metal deposit / Mineral Res. Ross. Ékon. Upravl. 2010. N 2. P. 68 – 75 [in Russian].
3. Veremeeva L. I. Ti-Zr placers in the south of Russia: structural-geomorphological and mineralogical-technological aspects / Razved. Okhrana Nedr. 2011. N 6. P. 44 – 51 [in Russian].
4. Kremenetsky A. A., Veremeeva L. I., Arkhipova N. A., et al. Economic model of rational subsoil use on the example of the Stavropol Ti-Zr alluvial area / Razved. Okhrana Nedr. 2006. N 9 – 10. P. 13 – 26 [in Russian].
5. Sporykhina L. V., Vasiliev A. T., Bykhovskii L. Z., et al. On the issue of improving the quality assessment of ore sands of titanium-bearing (titanium-containing) placers / Razved. Okhrana Nedr. 2016. N 2. P. 70 – 76 [in Russian].
6. X-ray quantitative phase analysis (RKFA) of black concentrates from ore (Ti-Zr) sands (on the example of the Beshpagir deposit). Instruction No. 54 NSOMMI. — Moscow: VIMS, 2005. — 19 p. [in Russian].
7. Meftah N., Mahboub M. S. Spectroscopic characterization of sands dunes minerals of El-Oued (Northeast Algerian Sahara) by FTIR, XRF and XRD analyses / Silicon. 2020. Vol. 12. N 1. P. 147 – 153. DOI: 10.1007/s12633-019-00109-5
8. Raneri S., Botto A., Campanella B., et al. Increasing resolution in chemical mapping of geomaterials: From X-ray fluorescence to laser-induced breakdown spectroscopy / Spectrochim. Acta. Part B. 2022. Vol. 194. 106482. DOI: 10.1016/j.sab.2022.106482
9. Fazal A. G., Shah F., Miraj M. A., et al. Geochemical Analysis of Cretaceous Shales from the Hazara Basin, Pakistan: Provenance Signatures and Paleo-Weathering Conditions / J. Mar. Sci. Eng. 2022. Vol. 10. N 6. P. 800. DOI: 10.3390/jmse10060800
10. NSAM No. 496-RS. Determination of the mass fraction of titanium, vanadium, iron and zirconium in rocks, ores and products of their processing by X-ray spectral fluorescence method. — Moscow: VIMS, 2015 [in Russian].
11. NSOMTI No. 102. Selection of technological samples during geological exploration for ore minerals. — Moscow: VIMS, 2014 [in Russian].
12. Borkhodoev V. Ya. X-ray fluorescence analysis of rocks by the method of fundamental parameters. — Magadan: SVKNII FEB RAN, 1999. — 279 p. [in Russian].
13. Mantler M., Kawahara N. How accurate are modern fundamental parameter methods? / Rigaku J. 2004. Vol. 21. N 2. P. 17 – 25.
14. Beckhoff B., Kanngieser B., Langhoff N., et al., eds. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. — Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. — 863 p.
15. RMG 61-2010. State system for ensuring the uniformity of measurements. Indicators of accuracy, correctness, precision of methods of quantitative chemical analysis. Assessment methods. — Moscow: Standartinform, 2013. — 58 p. [in Russian].