

P6-2010-133

А. Каривай<sup>1</sup>, П. Зузаан<sup>2</sup>, М. В. Густова

МЕТОД РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ КОРРЕЛЯЦИЯ С ТОРИЕМ

Направлено в журнал «Письма в ЭЧАЯ»

---

<sup>1</sup>Агентство по ядерной энергии, Улан-Батор

<sup>2</sup>Центр ядерных исследований МонГУ, Улан-Батор

Каривай А., Зузаан П., Густова М. В.

P6-2010-133

Метод рентгенофлуоресцентного определения  
некоторых редкоземельных элементов и их корреляция с торием

В работе представлены результаты одновременного определения некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ) и сопутствующих элементов редкоземельных месторождений Монголии. Установлены корреляционные связи РЗЭ с торием. Для установления корреляционной зависимости между РЗЭ и торием были использованы данные рентгенофлуоресцентных, гамма-активационных и классических химических методов анализа минерального сырья.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2010

Karivai A., Zuzaan P., Gustova M. V.

P6-2010-133

X-Ray Fluorescence Method for Determination of Some REE  
and Its Correlation with Thorium

This paper presents a simple procedure for simultaneous determination of rare earths and some trace elements in REE ores in Mongolia using energy dispersive X-ray spectrometer and describes correlation of REEs and thorium. Gamma activation, classic chemical methods and X-ray fluorescence analysis results of mineral resources were used for description of correlation.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2010

## ВВЕДЕНИЕ

Определение редкоземельных элементов (РЗЭ) в геологических пробах имеет большое значение. Это связано с ростом потребности РЗЭ в индустрии, науке и технике. С другой стороны, РЗЭ содержат ценную информацию о породообразующих геологических процессах, которую используют в геохимических исследованиях.

Как известно, для определения РЗЭ в геологических пробах широко используются нейтроно- и гамма-активационный, классический химический, оптический эмиссионный, индуктивно-связанный плазменный спектрометрический и рентгенофлуоресцентный (РФА) методы анализа [1, 2]. Каждый из этих методов имеет преимущества и недостатки в области подготовки проб, чувствительности и экспрессности определения РЗЭ в геологических пробах. Классический химический метод трудоемкий и позволяет определить только сумму РЗЭ, а спектрометрические методы с индуктивно-связанной плазмой требуют сепарации матриц и предварительного обогащения проб.

Применение ядерно-физических методов позволяет значительно уменьшить трудоемкость проведения анализов, повысить их чувствительность и точность. Одним из примеров использования ядерно-физических методов является разработка методики применения РФА для определения содержания РЗЭ в геологических и технологических пробах и продуктах, получаемых в процессе обогащения породы, содержащей РЗЭ. Актуальность применения РФА для этих целей обусловлена экспрессностью и простотой выполнения анализа, портативностью аппаратуры [3–6].

Одной из трудностей определения РЗЭ при использовании радиоизотопного источника  $^{241}\text{Am}$  является расположение характеристических линий РЗЭ по отношению к комптоновскому рассеянию, что требует точного учета фона для определения этих элементов.

В данной работе изложена методика одновременного определения редкоземельных элементов La, Ce, Pr, Nd и сопутствующих элементов Y, Zr, Sr, Ba на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Оборудование и материалы.** Анализ образцов проводили на установках рентгенофлуоресцентного анализа в Центральной геологической лаборатории (ЦГЛ) Монголии и в ЛЯР ОИЯИ. В данных экспериментах применялись спектрометры с энергетической дисперсией, состоящие из многоканальных анализаторов и кремний-литиевых (Si(Li)) детекторов (с толщиной 3 мм, площадью 30 мм<sup>2</sup>, толщиной бериллиевого окна 15 мкм, с разрешением 180 эВ (ЦГЛ) и толщиной 5 мм, площадью 30 мм<sup>2</sup>, толщиной бериллиевого окна 25 мкм, 145 эВ (ЛЯР) на линии Mn K<sub>α</sub> (5,9 кэВ)).

Для возбуждения рентгеновского излучения использовали стандартные радиоизотопные источники <sup>109</sup>Cd ( $E = 22,16$  кэВ,  $T_{1/2} = 453$  сут) и <sup>241</sup>Am ( $E = 59,6$  кэВ,  $T_{1/2} = 458$  лет) с активностью 20 мКи.

Для проверки точности и правильности анализа были использованы стандартные образцы состава: глинистый сланец ТВ-2, анортзит Анк, медно-молибденовая руда Су-Мо, гранит GM, полевой шпат FK, базальт BM, известняк КН, флюорит FM, апатитовая руда 2В и GSO-Cu-2.

В работе анализировались образцы руды РЗЭ месторождений Мушгиа худаг и Лугийн гол.

**Приготовление эталонов и методика измерения.** Предварительные данные исследования РЗЭ в руде классическим химическим методом [7] были использованы нами в дальнейшем для уточнения диапазона концентраций отдельных элементов в рабочих эталонах. Эталоны готовились таким образом, чтобы концентрации определяемых в них элементов охватывали весь интервал концентраций в изучаемых объектах. Для приготовления серий искусственных эталонов использовались чистые окиси определяемых элементов, такие как La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В качестве наполнителей были взяты SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (чистые для анализа). Окиси определяемых элементов, взятые в разных сочетаниях, смешивали в агатовой ступке в течение 15–20 мин. Искусственные эталоны с необходимыми концентрациями определяемых элементов готовились последовательными разбавлениями. В них также добавлялись мешающие анализу элементы, такие как Ba, Nb и Sr в количестве от сотых долей до 10 %.

Подготовленные пробы без предварительного взвешивания помещались в стандартные кюветы диаметром 32 мм и высотой 20 мм, дно которых закрыто майларом толщиной 10 мкм. Такой способ удобен при проведении массового анализа и является наиболее экспрессным.

Измерения характеристических линий элементов проводились в насыщенных слоях порошковых проб, истертых до 200 меш. Измерения геологических проб и стандартных образцов состава проводились в одинаковых условиях. Время измерения выбрано 600 с.

**Выбор регрессионного уравнения для вычисления интенсивности и нахождения коэффициентов мешающего излучения.** В исследованных образцах концентрации Ba, Sr, Nb изменяются в широких пределах. Кроме того, линии  $K_{\beta 1}$  и  $K_{\beta 2}$  бария совпадают с линиями  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  Pr и Nd, а линия  $K_{\beta 1}$  La с линиями  $K_{\alpha}$  и  $K_{\beta 2}$  Nd. Следовательно, для правильного определения концентрации каждого элемента необходимо учесть взаимное влияние элементов и наложение линий.

Для точного определения интенсивности характеристической линии использовано следующее выражение:

$$I_{iA} = I_{\Sigma} - I_{\text{нк}}K_{\text{нк}} - \sum I_i K_{ji} - \sum I_j B_{ji}, \quad (1)$$

где  $I_{\Sigma}$  — суммарное количество импульсов, зарегистрированных в участке спектра характеристической линии элемента  $i$ ;  $I_{\text{нк}}$  — количество импульсов, зарегистрированных в канале некогерентно рассеянного излучения;  $K_{\text{нк}}$  — коэффициент вклада некогерентного излучения на канале  $i$ -го элемента;  $I_i$  — количество импульсов, зарегистрированных для характеристической линии  $j$ -го элемента в канале характеристической линии  $i$ -го элемента;  $K_{ji}$  — коэффициент вклада характеристической линии  $j$ -го элемента в канале характеристической линии  $i$ -го элемента;  $I_j$  — количество импульсов, зарегистрированных для характеристической линии  $j$ -го элемента в канале характеристической  $\beta$ -линии  $i$ -го элемента;  $B_{ji}$  — коэффициент вклада характеристической линии  $j$ -го элемента в канале характеристической  $\beta$ -линии  $i$ -го элемента.

Уравнение (1) решается либо с помощью систем уравнений, либо с помощью экспериментально найденных коэффициентов  $K_{\text{нк}}$ ,  $K_{ji}$ ,  $B_{ij}$  для каждого определяемого элемента. Система уравнений требует использования большого количества стандартных образцов химического состава, что является недостатком этого подхода.

В данном эксперименте с использованием ограниченного количества стандартных образцов состава и искусственно изготовленных эталонов были найдены коэффициенты вклада мешающих элементов.

Для учета вклада наложения некогерентного излучения для отдельных определяемых элементов были применены следующие искусственные эталоны: кварц  $\text{SiO}_2$ , 3-, 5-, 9-, 20- и 30 %-е  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaTi, Ti и мука.

Для учета вклада рассеяния линий с большей энергией для линий определяемых элементов и интерференции  $\beta$ -линий на высокоэнергетические  $\alpha$ -линии были изготовлены 1 %-е искусственные эталоны РЗЭ и сопутствующих элементов. В дальнейшем эти найденные коэффициенты были усреднены.

**Вычисление концентраций.** После вычисления интенсивностей характеристических линий по выражению (1) для нахождения концентраций опреде-

ляемого элемента было применено следующее выражение:

$$C = \frac{I_A}{I_{\text{нк}}} \cdot \frac{1}{K_i}, \quad (2)$$

где  $I_A$  — интенсивность аналитической линии;  $I_{\text{нк}}$  — величина пика некогерентно рассеянного излучения, учитывающая матричный эффект пробы;  $K_i$  — коэффициент, определяемый на основании измерения стандартного образца  $K_i = \frac{I_A}{I_{\text{нк}}} \cdot \frac{1}{C_{\text{ст}}}$ ;  $C_{\text{ст}}$  — концентрация определяемого элемента в стандартном образце.

**Определение содержания тория.** Для определения содержания тория в образцах использовали стандартный химический анализ [8], рентгенофлуоресцентный анализ с источником возбуждения  $^{109}\text{Cd}$ , а также метод определения содержания тория в образцах почв в реакции  $(\gamma, n)$  с последующим применением рентгеновской спектрометрии [9].

В последнем случае содержание  $^{232}\text{Th}$  определяли, регистрируя рентгеновское излучение изотопа  $^{231}\text{Th}$  по линии с  $E_\gamma = 25,65$  кэВ, получаемого по реакции  $^{232}\text{Th}(\gamma, n)^{231}\text{Th}$  ( $\beta, T_{1/2} = 25,5$  ч) при облучении гамма-квантами в течение 4 ч на микротроне МТ-25 ЛЯР ОИЯИ. Регистрацию рентгеновского излучения  $^{231}\text{Th}$  проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре с полупроводниковым Si(Li)-детектором.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные значения найденных нами коэффициентов для вычисления интенсивности выхода аналитической линии определяемых элементов применимы для случая, когда сумма редкоземельных элементов не превышает 13 %. Месторождения с содержанием РЗЭ на уровне 13 % считаются уникальными, как, например, Томторское месторождение в России (северо-запад Республики Саха (Якутия)), содержание РЗЭ в котором в среднем от 12,8 % (в корях выветривания) до 7,98 % (в коренных рудах). В большинстве известных мировых месторождений содержание суммы триоксидов редкоземельных элементов редко превышает 1–5 % [10].

Пределы обнаружения определяемых по данной методике РЗЭ были найдены  $3\sigma$ -методом. Для каждого из определяемых элементов они составили: Sr — 100 ppm, Ce, Nd, Y — 50 ppm, La, Ba, Pr, Zr — 60 ppm. Относительная ошибка определения элементов в стандартных образцах состава по этой методике в интервале концентраций 0,005–0,1 % была не более 5 %.

В табл. 1 и 2 показаны результаты РФА в стандартных образцах состава. Из таблиц видно, что результаты предложенной методики РФА хорошо согласуются с аттестованными данными для стандартных образцов.

Таблица 1. Результаты определения РЗЭ в стандартных образцах состава (СОС), %

РЗЭ	СОС КN 5750			СОС GSO-Ct-2		
	Аттестованное значение	Измеренное значение	Относительная ошибка	Аттестованное значение	Измеренное значение	Относительная ошибка
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,103±0,008	0,10±0,01	1,94	0,00403	< 0,006	—
CeO <sub>2</sub>	0,16±0,01	0,160±0,005	1,25	0,0072	0,0063	12,5
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,018±0,005	0,019±0,002	3,90	0,008	0,009	12,5
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,060±0,004	0,062±0,003	1,87	0,029	0,031	6,9

Таблица 2. Результаты определения сопутствующих элементов в стандартных образцах состава, %

Элементы	СОС КВ 4328			СОС КN 5750			СОС GM 2299		
	Аттестованное значение	Измеренное значение	Относительная ошибка	Аттестованное значение	Измеренное значение	Относительная ошибка	Аттестованное значение	Измеренное значение	Относительная ошибка
Sr	0,0122 ±0,0001	0,0110 ±0,0050	9,8	0,914	0,916	0,2	0,033	0,029	1,3
Y	0,00118 ±0,00005	< 0,005	—	0,0160	0,0170	6,5	0,0026	< 0,005	—
Zr	0,00115 ±0,00005	< 0,006	—	—	0,0121	—	0,0149	0,0130	1,6
Ba	0,0842 ±0,00020	0,0800 ±0,0060	5,0	0,0026	< 0,005	4,3	0,0340	0,0350	3,5

Данная методика была использована для массового анализа РЗЭ месторождений Мушгиа худаг и Лугийн гол (Монголия) [11]. В этих месторождениях преобладают РЗЭ цериевой группы, РЗЭ иттриевой группы находятся на уровне десятков ppm, поэтому рентгеновский спектрометр с энергетической дисперсией с радиоизотопным источником  $^{241}\text{Am}$  является хорошим инструментом для определения РЗЭ с достаточным пределом обнаружения РЗЭ цериевой группы. Так как края поглощения К-линий РЗЭ цериевой группы лежат в пределах 38,931–43,531 кэВ, края сопутствующих элементов в пределах 16,106–37,410 кэВ,  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -линии определяемых РЗЭ и сопутствующих элементов эффективно возбуждаются излучением с энергией 59,54 кэВ от источника  $^{241}\text{Am}$ . Полученные результаты по своей точности полностью удовлетворяют потребности массового анализа руд РЗЭ.

Кроме того, данная методика была применена при определении РЗЭ в других типах пород, в частности, в пробах почвы.

В табл. 3 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа (источники возбуждения  $^{109}\text{Cd}$  и  $^{241}\text{Am}$ ) одного из образцов почвы (образец В1). В данном образце были определены редкоземельные и другие элементы, включая U и Th (всего 21 элемент). На рис. 1 и 2 показаны рентгеновские спектры данного образца, на рис. 3 — спектр образца после гамма-активации.

Из результатов табл. 3 видно, что при значительном содержании Ce и La наблюдается также и повышенное содержание Th (распространенность в земле данных элементов: Ce — 68 ppm, La — 32 ppm, Th — 12 ppm) [12].

**Корреляция РЗЭ с торием.** Изучение корреляционной связи между радиоактивным элементом торием (Th) и РЗЭ имеет практическое значение в исследовании месторождений редкоземельных элементов и месторождений радиоактивных элементов. Как известно, торий по своим химическим

Таблица 3. Результаты РФА образца почвы В1

Элемент	Концентрация, ppm	Ошибка, %	Элемент	Концентрация, ppm	Ошибка, %
Ag	2,3	15	Ni	23,2	10
Ba	270	10	Pb	30,0	30
Ca	2492	10	Rb	60,0	7
Ce	810	5	Sn	8,0	10
Cd	1,1	30	Sr	21,0	10
Cs	7,0	20	Ti	7081,1	10
Cu	9	15	Th	115,0	5
Fe	38000	15	U	15,0	12
K	10000	5	Zn	44	15
Mn	180	10	Zr	1268,7	10
La	260	10	—	—	—



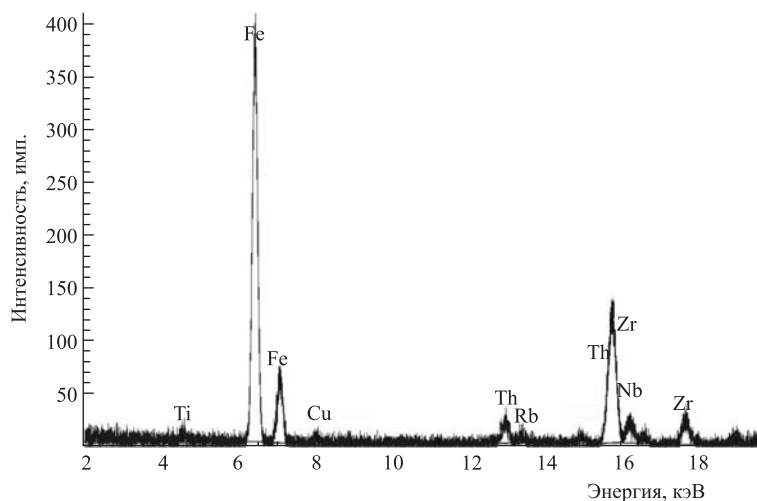


Рис. 1. РФА-спектр образца почвы В1, возбуждение источником  $^{109}\text{Cd}$

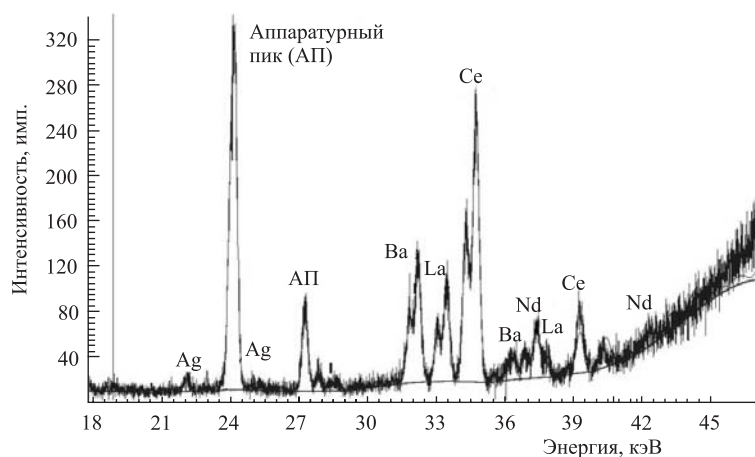


Рис. 2. РФА-спектр образца почвы В1, возбуждение источником  $^{241}\text{Am}$

свойствам близок к химическим свойствам РЗЭ. Собственные минералы тория — торит  $(\text{Th,U})\text{SiO}_4$  и торианит  $\text{ThO}_2$ ,  $(\text{Th,U})\text{SiO}_2$ , которые являются основным сырьем для производства тория. С другой стороны, геологические исследования показывают, что некоторые минералы редкоземельных элементов содержат торий и уран. Торий, в основном, содержится в редкоземельных минералах синхизит  $(\text{Ca,Th})(\text{Ce, La, Nd, Pr, Sm, \dots})(\text{CO}_3)_2\text{F}$ , паризит

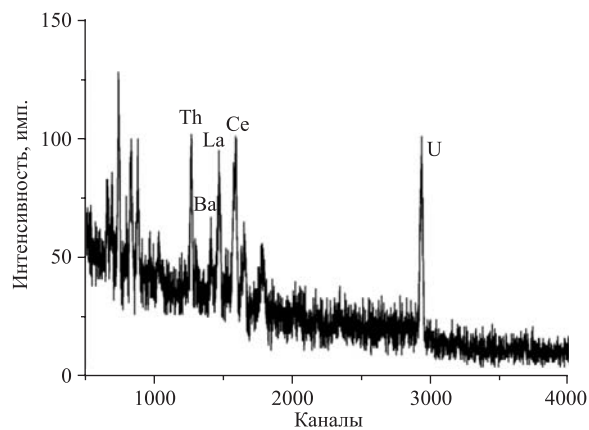


Рис. 3. Рентгеновский спектр облученного образца почвы

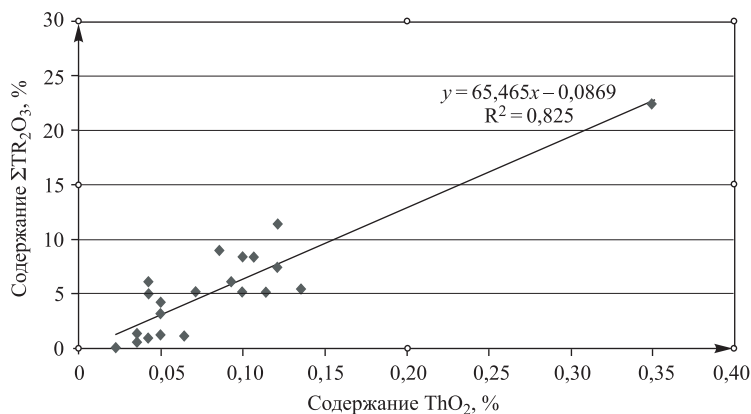


Рис. 4. Корреляционная зависимость между торием и суммой РЗЭ

$\text{Ca}(\text{Ce, La, Nd, Pr, \dots})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$ , целестин  $\text{SrSO}_4$ , целестобарит  $\text{SrBa}(\text{SO}_4)$ , стронцианит  $\text{SrCO}_3$ , монацит  $\text{CePO}_4(\text{Th})$ , апатит  $\text{Ca}(\text{PO}_4)\text{FCl}$  [13]. Содержание тория в этих минералах колеблется в пределах 0,005–10%. В монгольских месторождениях часто встречаются апатит, монацит, целестин и другие минералы. Для установления корреляционной связи между торием и суммой редкоземельных элементов были использованы данные химических, гамма-активационных, рентгенофлуоресцентных анализов и некоторые данные для стандартных образцов состава РЗЭ монгольских месторождений. Статистическая обработка около 50 результатов этих анализов показывает, что в интервале концентраций 0,11–22,6% суммы РЗЭ и в интервале концентраций

0,023–0,35 % тория существует удовлетворительная линейная корреляционная связь. Корреляционная зависимость между торием и суммой РЗЭ приведена на рис. 4.

Изучение корреляционной связи между РЗЭ и торием имеет практическое значение в геологических исследованиях месторождения редкоземельных элементов. Наличие этой корреляции позволяет применить данную зависимость для качественных оценок существования месторождений РЗЭ с помощью определения тория радиометрическим методом или рентгенофлуоресцентным методом анализа, используя портативные спектрометры в полевых условиях. Эту же зависимость можно расширить на случай урановой аномалии.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана экспрессная методика для массового анализа с достаточным пределом обнаружения для одновременного определения четырех редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd) и четырех сопутствующих элементов (Y, Zr, Sr, Ba) в рудах редкоземельных месторождений с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра.

Данная методика была использована для массового анализа РЗЭ месторождений Мушгиа худаг и Лугийн гол (Монголия)

Установлена линейная корреляция между торием и суммой РЗЭ. Данная корреляция может применяться для качественных оценок существования месторождений РЗЭ с помощью определения тория в полевых условиях.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Kirkbright G. F., Sargent M.* Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy. New York: Academic Press, 1974. 523 p.
2. *Labrecque J. J., Bensen J. M., Van Grieken R. E.* Determination of Ba, La, Ce and Nd in Lateritic Materials by Various Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Techniques and Neutron Activation Analysis // X-Ray Spectrometry. 1989. V. 15. P. 13–18.
3. *Labrecque J. J., Parker W. C., Adames D.* Application of an Americium-241 Source for the Determination of Barium, Lanthanum and Cerium in Lateritic Material by X-Ray Fluorescence // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1980. V. 59, №1. P. 193–201.
4. *Зузаан П. и др.* Методика рентгено-флуоресцентного определения содержаний некоторых РЗЭ // Ученые записки МонГУ. 1997. №3 (132). УБ. С. 159–170.
5. *Zuzaan P. et al.* Development and Application EDXRF Analysis REE in Ore Samples // Тезисы докладов III Всероссийской и VI Сибирской конференции по спектральному анализу. Иркутск, 6–9 октября 1998. С. 82.
6. *Madan Lai, Choudhury R. K., Agrawal R. M.* Optimization of Geometry for X-Ray Analysis of Rare Earth Materials // X-Ray Spectrometry. 1987. V. 16. P. 23–26.

7. ГОСТ 25702.10-83. Концентраты редкометаллические. Метод определения суммы редкоземельных элементов (РЗЭ) [Электронный ресурс]: TehStandart.com Открытая база ГОСТов URL: <http://tehstandart.com/gost/25702.10-83> (дата посещения 30.09.2010).
8. ГОСТ 23862.31-79. Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения тория и празеодима [Электронный ресурс]: TehStandart.com Открытая база ГОСТов URL: <http://tehstandart.com/gost/23862.31-79> (дата посещения 30.09.2010).
9. Маслов О. Д. и др. Определение содержания тория в образцах почв в реакции ( $\gamma, n$ ) с применением рентгеновской спектрометрии // Радиохимия. 2004. Т. 46, №4. С. 373–375.
10. Редкоземельные металлы [Электронный ресурс]: Информационно-аналитический центр Минерал ФГУНПП «Аэрогеология» [2010] URL: <http://www.mineral.ru/Facts/russia/131/293/index.html> (дата посещения 23.09.2010).
11. Батболд Д., Уберма Я., Фортуна Б. Отчет о результатах поисковых работ и предварительной разведки, проведенных на Лугийнголском месторождении в 1984-1989 с подсчетом запасов, 1990. №4407.
12. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 255 с.
13. Anderson A. L. Uranium, Thorium, Columbium, and Rare Earth Deposits in the Salmon Region, Lemhi County, Idaho: Idaho Bur. Mines and Geology Pamph.115, 1958. 81 p.

Получено 25 ноября 2010 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 27.12.2010.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,81. Уч.-изд. л. 0,98. Тираж 290 экз. Заказ № 57207.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)