Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им.Г.В.Плеханова,
1987, т. 111

УДК 550.835.084

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОРТАТИВНОЙ АППАРАТУРОЙ ДЛЯ РЕШЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЗАДАЧ ПОИСКОВОЙ ГЕОХИМИИ

М.Б.РУСИНОВ, И.В.ТОМСКИЙ, В.О.ЧУБИНСКИЙ

Одним из важнейших направлений интенсификации геохимических поисков является применение ядерно-физических, в частности рентгеновских методов экспрессного анализа горных пород, главное преимущество которых заключается в возможности получения информации о содержаниях элементов непосредственно на месте проведения работ с высокой производительностью.

Наибольшее распространение в настоящее время получил энергодисперсионный вариант рентгеноспектрального анализа, известный как рентгенорадиометрический метод (РРМ), с аппаратурой типа РРК-103 ("Поиск") для определения одного-двух элементов или групп элементов. Пределы обнаружения РРМ в рыхлых отложениях или необработанных геохимических пробах составляют от нескольких тысячных долей процента (As, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb) до $(1\div2)\cdot10^{-2}$ % (Cu, Zn, W, Pb и др.).

Необходимо отметить, что указанная чувствительность РРМ обеспечивается только в сравнительно простых по составу пробах. В случаях, когда в измеряемых объектах присутствуют соседние (по энергии характеристических линий) элементы, такая чувствительность без существенного усложнения методики может быть обеспечена только при определении групповых индикаторов: суммы Cu и Zn, As и Pb, суммы халькофильных элементов и т.д., т.е. метод становится индикаторным. Для выявления и оконтуривания контрастных аномалий на стадии детальных поисков это не является серьезным недостатком, что подтверждается широким внедрением и практическим опытом многих производственных организаций страны. Однако, переход к выявлению все более слабоконтрастных ореолов и потоков рассеяния, а также необходимость экспрессной диагностики природы выявленных аномалий требуют как дальнейшего повышения чувствительности определений (на порядок и более), так и повышения избирательности метода, т.е. возможности раздельного измерения элементов.

Решение этой задачи с помощью полупроводниковых детекторов имеет, к сожалению, лишь познавательный интерес ввиду отсутствия не только серийных высококачественных неохлаждаемых детекторов, но и обоснованных надежд на их массовое появление в ближайшем будущем, а также сложностью и дороговизной многоканальной аппаратуры.

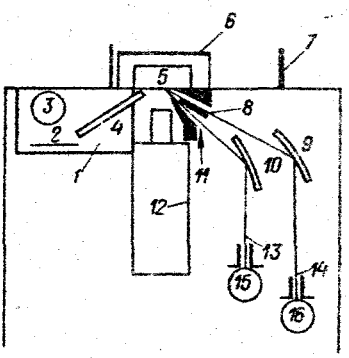


Рис. 1. Схема кристалл-дифракционного анализатора
1 – экран; 2 – конвертер; 3, 15 и 16 – пропорциональные счетчики; 4 – коллиматор; 5 – чашка для исследуемого материала; 6 – защитный кожух; 7 – пробоподающее устройство; 8 и 11 – входные щели; 9 и 10 – кристалл-анализаторы *LiF* (200); 12 – рентгеновская трубка; 13 и 14 – выходные щели

Более реальным, на наш взгляд, является использование рентгеноспектрального анализа в классическом варианте, но в техническом исполнении, позволяющем проводить измерения в условиях полевой лаборатории.

Экспериментальный образец портативного кристалл-дифракционного анализатора (КДА) был разработан для анализа необработанных литогеохимических проб в условиях полевой лаборатории (рис. 1). В макете использована светосильная рентгенооптическая схема Иоганссона, аналогичная применяемой в квантометре АРК и спектрометре СПАРК-I [2]. Анализатор состоит из двух одинаковых рентгеновских каналов, которые могут быть настроены на различные химические элементы, канала регистрации рассеянного излучения и электрического блока, в который входят высоковольтные источники питания рентгеновской трубки и пропорциональных счетчиков, три усилителя сигналов, поступающих с пропорциональных счетчиков, и регистрирующая часть, выполненная на базе анализатора РРК-103 "Поиск". Кроме того, имеется дифференциальная система АРУ для канала регистрации рассеянного излучения. Для питания анализатора можно применять как аккумуляторные батареи, так и сетевое питание. Масса анализатора без аккумуляторных батарей около 20 кг. Мощность 35–40 Вт при напряжении 24 В.

На КДА-2 можно проводить одновременный анализ двух элементов из группы Cu, Zn, Ge, Ga, Se, As по K-серии, и группы Tu, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Jr, Pt, Au, Hg, Pb, Bi, Th по L-серии характеристического рентгеновского излучения.

Для возбуждения вторичного излучения пробы применены маломощные рентгеновские трубки прострельного типа БС-I, с молибденовым или серебряным анодом. В отличие от трубок с медным или рениевым анодом, характеристическое излучение материала анода (17,4 кэВ для Mo и 21,99 кэВ для Ag) не попадает в пределы рабочего диапазона энергий (8–14 кэВ). Это дает возможность снизить фон, и соответственно, повысить контрастность измерений. Например, для Cu, несмотря на более эффективное возбуждение ее рениевой трубкой, выгоднее применять трубку с Mo- или Ag-анодом, так как рениевая трубка дает повышенный фон в области анализируемой линии, что существенно (на один-два порядка) снижает контрастность измерений.

Высокое напряжение на трубке также подбиралось с условием наибольшего отношения сигнал – фон.

Так как спектр тормозного излучения рентгеновской трубки имеет непрерывное распределение в диапазоне энергий от 0 до $E = eU$, где e – заряд электрона; U – напряжение на трубке, то кристалл-анализатором наряду с характеристическим излучением определяемого элемента будет отби-

раться и часть когерентно и некогерентно рассеянного пробой тормозного излучения, что увеличит фон под измеряемой линией. Для устранения этого нежелательного эффекта в анализаторе предусмотрен фильтр из алюминиевой фольги. Толщина фильтра подбиралась экспериментально, по наибольшему соотношению сигнал - фон. Применение фильтра, рентгеновской трубки с молибденовым анодом и выбор оптимального напряжения питания трубки позволили повысить контрастность спектров на один-два порядка.

При проведении рентгеноспектрального анализа (РСА) необходимо очень точно выдерживать геометрию измерений. В серийной аппаратуре используется схема облучения пробы сверху, что предъявляет повышенные требования к поверхности пробы (твердые образцы должны быть отшлифованы, порошковые - спрессованы) и ее толщине. Применение в КДА пробоподающего устройства с облучением пробы снизу через лавсановое дно чашки дало возможность проводить измерения не только мелкоистертых порошков или образцов с гладкой поверхностью, но и необработанных проб рыхлых отложений.

Для учета основной доли влияния матричных эффектов и нестабильности потока первичного излучения в анализаторе предусмотрена возможность работы в "режиме отношений" (т.е. в качестве аналитического параметра используется величина спектрального отношения η). Особенность схемы регистрации рассеянного излучения заключается в том, что регистрируется поток характеристического излучения конвертера, возбужденного вторичным излучением пробы. Конвертер позволяет избавиться от характеристического излучения элементов, присутствующих в пробе, линии которых не разделяются с рассеянным излучением без привлечения систем с высокой разрешающей способностью [I]. Сложное по составу вторичное излучение пробы, возбужденное рентгеновской трубкой, преобразуется в излучение К-серии материала конвертера, спектр которого более удобен для работы дифференциальной системы АРУ. Применение описанной системы реализации способа спектральных отношений позволило простыми средствами добиться улучшения относительной погрешности измерений, контрастности, предела обнаружения и помехоустойчивости анализатора [3].

Апробация нескольких экспериментальных образцов кристалл-дифракционного анализатора проводилась в 1983-1985 гг. в полевых условиях Якутии, Приморья, Сахалина, Средней Азии, при различных видах геолого-разведочных работ. Определялись содержания элементов в обработанных и необработанных пробах горных пород и рыхлых отложений с энергией характеристического излучения в пределах 8-14 кэВ.

По результатам этих работ получены осредненные аналитические параметры КДА (табл.I).

Опытная эксплуатация экспериментального образца КДА проводилась в Приморье на одном из вольфрамовых месторождений. Отрабатывалась методика определения содержания рудных элементов при поисках по вторичным ореолам.

Большая часть площади участка сложена силурийскими осадочными породами, представляющими собой толщу переслаивающихся глинистых сланцев, алевролитов, песчаников с небольшими включениями линз известняков, порфи-

Таблица 1

Аналитические параметры КДА

Параметр	Cu	Zn	Ge	As	W	Pb	Bi
$C_{пр}$, %	0,002	0,0008	0,0006	0,0007	0,003	0,002	0,002
K	190	250	500	300	100	80	75
R, эВ	80	120	170	200	100	200	250
$E_д$, эВ	8047	8638	9885	10543	8396	10549	10836

Примечание. $C_{пр}$ - предел обнаружения; K - контрастность, т.е. отношение полезного сигнала от пробы с содержанием определяемого элемента 1 % к сигналу от пробы с нулевым содержанием; R - энергетическое разрешение; $E_д$ - энергия характеристического излучения элемента, для которого определены R, K, $C_{пр}$.

ритов. На западе и севере участка выходят части гранитного батолита, вдоль границы с которыми вмещающие породы подвергнуты контактовому метаморфизму (ороговикованию). Зоны ороговикования содержат повышенные содержания Zn, Pb, Mo. К одному из небольших штоков гранодиоритового состава в осадочных породах приурочено скарновое месторождение вольфрама шеелит-вольфрамит-кварцевого типа. Небольшие по мощности и протяженности рудные тела (до 80-100 м по простиранию и 0,5-1 м по мощности) располагаются в экзо- и в эндоконтактах штока и имеют преимущественно северо-восточное простирание. Рудные тела кроме вольфрама содержат несколько процентов меди, а также десятые доли процента цинка и висмута.

С целью изучения вторичных ореолов рассеяния были предварительно отобраны пробы рыхлых отложений крупностью до 5 мм по трем профилям, проходящим над рудным телом. В пробах определялись W, Zn, Cu, Pb, Bi как с помощью кристалл-дифракционного анализатора, так и серийным анализатором РРК-103 "Поиск" (табл.2). На графиках содержаний вольфрама C_W (рис.2,а) хорошо видна аномальная зона в районе нулевых пикетов с содержанием вольфрама во вторичных ореолах до 0,02-0,06 %. Сходимость результатов обоих видов анализа хорошая, за исключением одной точки первого профиля, где спектральный анализ показал аномальное значение, не подтвержденное рентгенорадиометрическим анализом.

Вариационно-статистическая обработка результатов определения W, Cu, Zn, Pb позволила определить минимально аномальные значения содержаний этих элементов по участку:

Элемент	W	Cu	Pb	Zn	Bi
C_{min}, 10^{-3} %	6,3	8,8	6,2	12,1	-
$C_{пр}$, 10^{-3} %	1,6	1,4	1,7	0,73	1,8

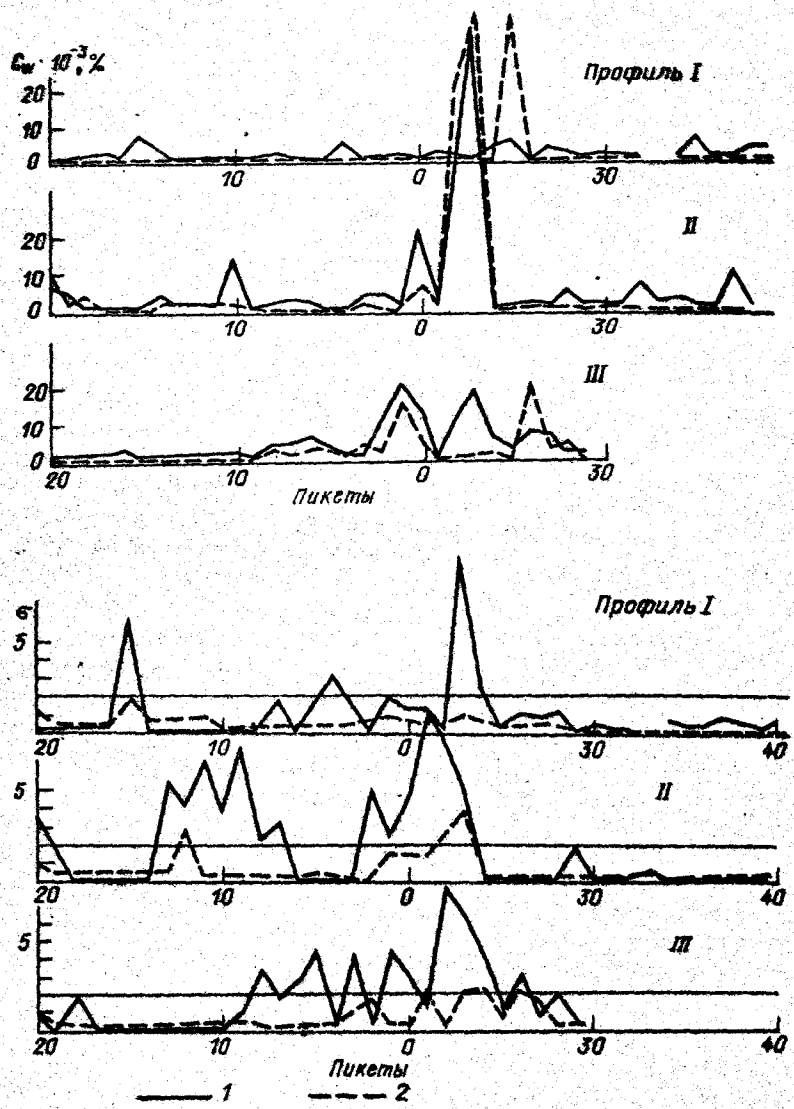


Рис.2. Результаты анализа проб рыхлых отложений на вольфрам (а) и медь (б)
1 и 2 – соответственно КДА и спектральный анализ

Таблица 2

Результаты статистической обработки сопоставления данных КДА и спектрального анализа

Элемент	C, 10^{-3} %	n	$\sigma_{сл}$	$\sigma_{сист}$	$\sigma_{общ}$	$\bar{C}$, 10^{-3} %	$\sigma_{отн}$
W	⩽6,3	88	0,99	-0,88	1,17	1,4	70
	>6,3	14	8,2	-0,95	8,2	16,6	49
Cu	⩽9	79	1,4	0,87	1,53	3,2	43,5
	>9	23	3,5	-6,0	5,49	12	29
Zn	⩽20	105	3,3	1,1	3,4	11,4	29
Pb	⩽6,2	95	2,35	-5,6	2,4	2,7	88

Примечание. n – количество проб; $\sigma_{сл}$, $\sigma_{сист}$, $\sigma_{общ}$, $\sigma_{отн}$ -погрешности, соответственно случайная, систематическая, общая и относительная случайная.

Так как пределы обнаружения (за исключением висмута) значительно ниже минимально аномальных значений, то можно уверенно выделять литогеохимические аномалии данных элементов при рентгеноспектральном анализе необработанных проб рыхлых отложений.

Для сопоставления информативности данных по определению содержаний рудных элементов различными анализаторами значения содержаний были выражены в величинах погрешностей соответствующего вида анализа. Сравнительные результаты определения содержания меди с КДА и РРК-103 в величинах стандартных отклонений σ, вычисленных для каждого прибора по воспроизводимости измерений на фоновых участках профилей (рис.2,б) свидетельствует о более высокой эффективности анализа с КДА.

Изучение потоков рассеяния проводилось на одном из золотополиметаллических месторождений Якутии. Вмещающие породы месторождения в основном представлены кристаллическими сланцами и гнейсами архея. Магматический комплекс представлен пластовыми интрузиями порфировых пород, лакколитами щелочно-земельных сиенитов и дайками щелочного и щелочно-земельного состава. С внедрением щелочно-земельных сиенитов связано образование кварцевых и кварцево-сульфидных жил.

По характеру оруденения выделяются два типа: кварцево-жильное и прожилково-вкрапленное. Для месторождения характерны две минералогические ассоциации: пирит-халькопирит-молибденит-кварцевая и халькопирит-галенит-молибденит-кварцевая.

Задача выделения повышенных содержаний элементов – индикаторов оруденения в принципе неплохо решается путем РРС по потокам рассеяния на Cu, Pb, Mo. Однако, в некоторых случаях, например при РРС на медь, ее реальный предел обнаружения составляет около 0,04 % из-за большого кларка и природной дисперсии такого мешающего элемента как цинк. Улучшение преде-

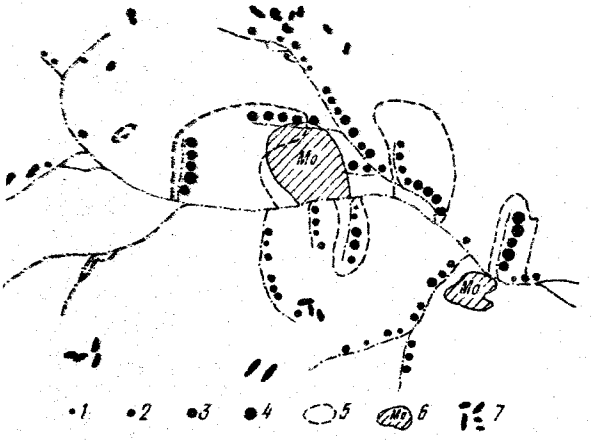


Рис.3. Распределение меди в необработанных пробах донных отложений по данным рентгеноспектрального анализа
1–4 – содержание меди: 0,004–0,10 % (1), 0,010–0,025 % (2); 0,025–0,045 (3), более 0,045 % (4); 5 и 6 – контуры геохимических аномалий меди и молибдена; 7 – золоторудные тела

да обнаружения возможно только при устранении влияния цинка, т.е. повышения разрешающей способности аппаратуры. Оценка возможностей анализа необработанных проб донных отложений с КДА проведена на одном из участков в пределах золотополиметаллического месторождения (рис.3).

Рассчитанное минимальное аномальное содержание меди для данного участка составило 0,004 % при пределе обнаружения кристалл-дифракционного анализатора, равном 0,003 %. Полученный предел обнаружения позволяет уверенно выделять геохимические аномалии элемента – индикатора меди в присутствии вариаций содержания цинка, что практически невозможно с рентгенорадиометрическим анализатором типа РРК-103 "Поиск".

В 1985 г. проводилась апробация экспериментального образца кристалл-дифракционного анализатора при глубинных поисках золота. Известно, что с оруденением золота генетически часто связан мышьяк, который используется как элемент – индикатор при поисках.

Поисковый участок, на котором проводились поисковые работы, имеет мощность мезозойских отложений до 200 м, поэтому поиски проводились с использованием бурения. Опробованию подвергались пробы мезозойских и палеозойских отложений, представленных черносланцевыми толщами. На глубине около 380, 460, 510, 600, 640 м по данным спектрозолотометрии выявлены рудные тела (рис.4). Проведенный спектральный анализ выявил аномалии мышьяка, пространственно совпадающие с рудными телами. Спектральный анализ на цинк не дал аномальных значений. Проведенный по этим пробам рентгеноспектральный анализ показал хорошую сходимость с данными спектрального анализа. Так, например, коэффициент корреляции между данными рентгеноспектрального и спектрального анализа для мышьяка равен 0,95.

Опробование экспериментального образца КДА на мышьяк и вольфрам проводились на другом поисковом участке, где в черносланцевых толщах, кроме золота и мышьяка, отмечены рудопроявления вольфрама. Анализу были подвергнуты пробы, отобранные при бурении скважин и проанализированные спектральным анализом и спектрозолотометрией.

Результаты статистической обработки сопоставления данных рентгеноспектрального и спектрального анализов следующие:

Элемент	Интервал содержания	r	σ_r	n
W	$(1-50)\cdot10^{-3}$ %	0,77	0,039	106
As	$(1-80)\cdot10^{-3}$ %	0,54	0,08	82
	$(1-30)\cdot10^{-3}$ %	0,72	0,096	26
Zn	$(1-30)\cdot10^{-3}$ %	0,39	0,105	64

Примечание. r – коэффициент корреляции; σ_r – средняя квадратическая погрешность коэффициента корреляции.

При сопоставлении рентгеноспектрального анализа с данными химического анализа на вольфрам по 48 пробам был получен коэффициент корреляции $r = 0,87$.

Точность измерений определялась по контрольным образцам. Погрешности воспроизводимости измерений контрольных образцов следующие:

Элемент	Содержание, %	n	m, 10^{-3} %
Zn	0	12	0,008
Zn	0,5	9	500,66
W	0	34	0,012
W	0,5	32	494,9
As	0	46	0,0282
As	0,18	42	180

Элемент	σ, 10^{-3} %	$\hat{\delta}$, %
Zn	0,44	-
Zn	22,87	4,57
W	1,416	-
W	24,7	5
As	0,28	-
As	7,35	4,1

Примечание. n – количество измерений; m – среднее значение содержания элемента в контрольном образце, определенное по измерениям; σ и $\hat{\delta}$ – средние квадратические отклонения, абсолютное и относительное.

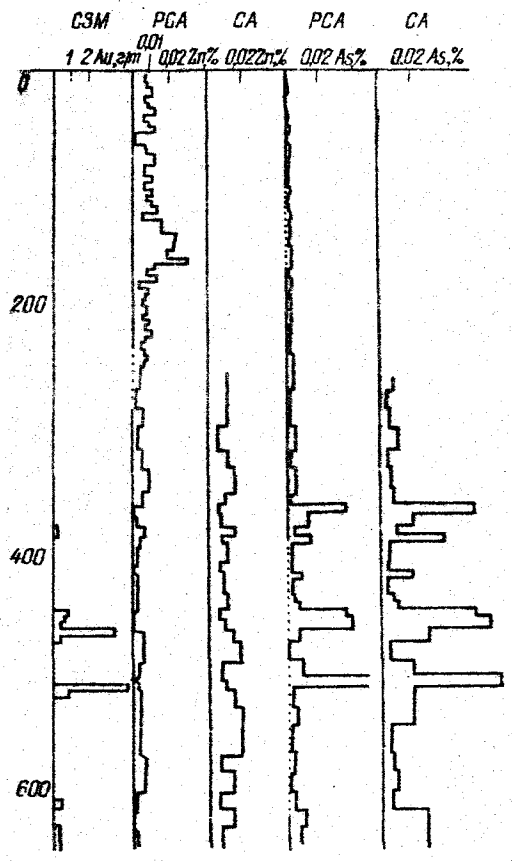


Рис.4. Распределение золота, мышьяка и цинка вдоль ствола скважины по данным спектрозолотометрии (СЗМ), спектрального (СА) и рентгеноспектрального анализа (РСА) порошковых проб

Выводы

1. Проведенные исследования показали возможность и перспективность применения рентгеноспектрального флуоресцентного анализа с портативной аппаратурой для решения различных задач поисковой геохимии.

2. Разработанные методики определения одного-двух элементов с учетом матричных эффектов позволяют достичь предела обнаружения около 0,0006-0,0030 % независимо от наличия соседних элементов.

3. Опытно-методические работы на геологических объектах подтвердили высокую эффективность использования РСА для поисков месторождений, в частности, вольфрама и золота, по вторичным ореолам и потокам рассеяния, а также при глубинных поисках путем анализа керновых проб.

4. Дальнейшее повышение чувствительности и точности метода, а также числа одновременно измеряемых элементов при серийном производстве дешевых и надёжных приборов обеспечит благоприятные условия для их широкого внедрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рентгеноспектральный анализ горных пород с учетом эффекта матрицы по некогерентному рассеянию. Временные методические рекомендации / Сост. И.В.Серяков. Л., изд. ВСЕГЕИ, 1979. 66 с.

2. Рентгенотехника. Справочник. / Под ред. В.В.Клюева. М., Машиностроение, 1980. Кн. 2, с. 142-149.

3. Русинов М.Б., Томский И.В., Чубинский В.О. Использование монитора рассеянного излучения при реализации способа спектральных отношений в кристалл-дифракционном анализаторе. - Геофизическая аппаратура, 1986, вып. 87, с. 87-91.