

УДК 543.4

## ПЕРВЫЙ ЭТАП РАЗРАБОТКИ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ МЕТОДОМ РФА

© 2008 Е.В. Карташева<sup>1</sup>, А.О. Садовникова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, 683006;  
e-mail: shuvalov@kscnet.ru*

<sup>2</sup> *Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН,  
Петропавловск-Камчатский, 683002; e-mail: nigtc@kscnet.ru*

В работе описана методика определения концентрации хлора в образцах горных пород и минералов с помощью рентгенофлуоресцентного анализа прессованных излучателей. Рассмотрены примеры применения описанного метода для анализа образцов с различной минеральной матрицей и сделана оценка метрологических характеристик правильности методики по стандартным образцам.

*Ключевые слова: хлор, горные породы, рентгенофлуоресцентный анализ, методика.*

Хлор — минералогенный элемент для которого известно более 130 минералов (силикаты, гидрохлориды, безводные и оксихлориды и т.д.). Хлор является важным летучим компонентом в магмах различного состава (Ноздрачев, 2004а, 2004б). Определение его содержаний в вулканических горных породах представляет интерес для петрологии по целому ряду причин. Подобно другим некогерентным элементам, он накапливается в расплавах в ходе магматической дифференциации. Это позволяет использовать хлор в качестве показателя степени дифференцированности магмы. Сопоставление концентраций хлора в расплавных включениях, матричных стеклах и породах дает возможность оценить количества этого элемента, выносимого магмами в атмосферу в ходе вулканических извержений и анализировать процессы дегазации магм (Чурикова и др., 1998).

Изучение динамики содержания хлора совместно с другими мобильными во флюиде элементами в конечном счете может пролить свет на особенности состава субстрата или отделяющихся от него компонентов в ходе его плавления или дегидратации. Например, в работе (Churikova et al., 2007) было показано, что в составе расплавных включений пород вулканического фронта преобладают В и Cl, в меньшей степени эти компоненты присутствуют в промежуточной зоне и отсутствуют в тыловой области. Это можно связать с различной глубиной и разным

составом испытывавших дегидратацию минералов (во фрональной зоне амфибол и серпентин — обогащенный водой флюид, в тыловой зоне лавсонит и фенгит — флюид, обедненный водой).

Концентрация хлора, как характеристика расплавных включений в плаксиогазах и пироксене вулканических пород рассмотрена в работе (Толстых и др., 2002). Большое значение достоверной информации о содержании летучих компонентов, в том числе хлора, в вулканических образцах отмечается также в работе (Portnyagin et al., 2007).

Хлор — сильный токсичный неметалл. Кларк земной коры 0.017 % (Войткевич, 1976). В современных таблицах Кларков (Григорьев, 2003; Иванов, 1994) содержания хлора для эндогенных пород увеличиваются от ультрабазитов и базитов (60–100 ppm) к кислым и щелочным породам (свыше 1000 ppm).

Определение химическими методами содержания хлора в геологических объектах в сравнительно больших концентрациях (более 1%) не вызывает, как правило, затруднений (Телешева, 1964; Фрумкина и др., 1983; Ebinara et al., 1997; Peak, Tomasi, 1959). Однако, оценка следовых количеств часто бывает трудноразрешимой задачей. Химический анализ предполагает переводение соединений хлора из твердой пробы в раствор (Вторушина, 2008; Гавриш и др., 1976; Попов, Столярова, 1974; Evans, Moore, 1980; Kuroda, Sandell, 1950). В зависимости от сложности объ-

екта применяют тот или иной способ разложения вещества от простого выщелачивания хлорсодержащих соединений водой до разрушения минеральной основы сильными кислотами или сплавлением образца со щелочными плавнями. Все эти процедуры трудоемки, многостадийны и могут служить источниками дополнительных погрешностей при определении концентрации хлора.

Рентгенофлуоресцентный анализ может быть использован для определения содержания хлора в образцах горных пород без перевода последних в раствор (Фрумкина и др., 1983; Gould, Healey, 1974).

Целью данной работы является создание методики измерения общей концентрации хлора в образцах горных пород рентгенофлуоресцентным методом. Основной проблемой в этом случае является очень малое количество аттестованных стандартных образцов (СО) для построения градуировочной характеристики, что отмечалось в разное время (Малюков и др., 1967; Попова и др., 1979). Эта проблема актуальна и на сегодняшний день, поэтому в работе предлагается способ построения градуировочного графика путем измерения интенсивности рентгеновской флуоресценции линии  $Cl\ K\alpha$  искусственных градуировочных образцов, приготовленных на основе материала горной породы, не содержащего значимой концентрации хлора.

#### ХАРАКТЕРИСТИКА АППАРАТУРЫ

Исследования проводились на последовательном спектрометре «S4 PIONEER» фирмы «Bruker AXS» (Германия) с программным обеспечением «SPECTRA<sup>plus</sup>». Родиевая рентгеновская трубка мощностью 4 кВт обеспечивает оптимальное возбуждение легких элементов. Анализ проводился с помощью кристалл-анализатора РЕТ,

проточно-пропорционального детектора Pro4, маски диаметром 34 мм. Использовался режим вакуумирования измерительной камеры. Время счета импульсов 100 с, напряжение генератора 27 кВ, ток трубки 111 мА.

#### ПРОБОПОДГОТОВКА

При изготовлении излучателя сплавлением горной породы с флюсами невозможно избежать неконтролируемых потерь летучих компонентов, поэтому в качестве излучателя использовалась прессованная таблетка из измельченного материала пробы, с размером частиц менее 50 мкм.

При изготовлении прессованных излучателей в этом эксперименте связующие добавки не применялись. Полные спектры имеющихся в лаборатории связующих веществ показали, что они содержат значительные химические загрязнения, в частности содержат хлор в количестве 0.005–0.02 %. Градуировочные и стандартные образцы прессовались под давлением 400 кН с экспозицией 15 с на подложке из борной кислоты на прессе «HERZOG-НТР 40» (Германия).

#### ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В качестве матричного использовался образец горной породы РД 2001, по химическому составу (Морковкина, 1964) соответствующий диориту. Химический состав образца приведен в табл. 1.

Были изготовлены градуировочные образцы с содержанием хлора: 0.01; 0.02; 0.03; 0.04; 0.05; 0.06; 0.07; 0.08; 0.09; 0.1 - путем введения в навеску матричного материала соответствующего количества NaCl о.с.ч. в виде раствора с последующим высушиванием при температуре 105°C. Образцы с содержанием хлора 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8;

Таблица 1. Содержания породообразующих оксидов и микроэлементов в матричном образце.

Оксид	Содержание, %	Элемент	Содержание, ppm	Элемент	Содержание, ppm
SiO <sub>2</sub>	56.2 ± 0.88	S	550 ± 183	Zr	113 ± 47
TiO <sub>2</sub>	0.792 ± 0.140	Cl	Менее 50	Ba	478 ± 197
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.30 ± 1.05	Sc	27 ± 16	La	11 ± 6.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.10 ± 0.77	V	228 ± 94	Ce	45 ± 26
MnO	0.167 ± 0.036	Cr	73 ± 26	F	590 ± 197
CaO	7.81 ± 0.77	Ni	8 ± 4,7	Ga	29 ± 17
MgO	4.02 ± 0.51	Co	34 ± 20	Y	27 ± 14
Na <sub>2</sub> O	2.78 ± 0.44	Cu	193 ± 95		
K <sub>2</sub> O	1.86 ± 0.37	Zn	99 ± 52		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.183 ± 0.033	Pb	18 ± 11		
П.п.п.	1.06 ± 0.15	Sr	448 ± 158		
Сумма	99.92	Rb	52 ± 24		

Примечание. Определение хлора проводилось амперометрическим методом; железо суммарное в расчете на Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

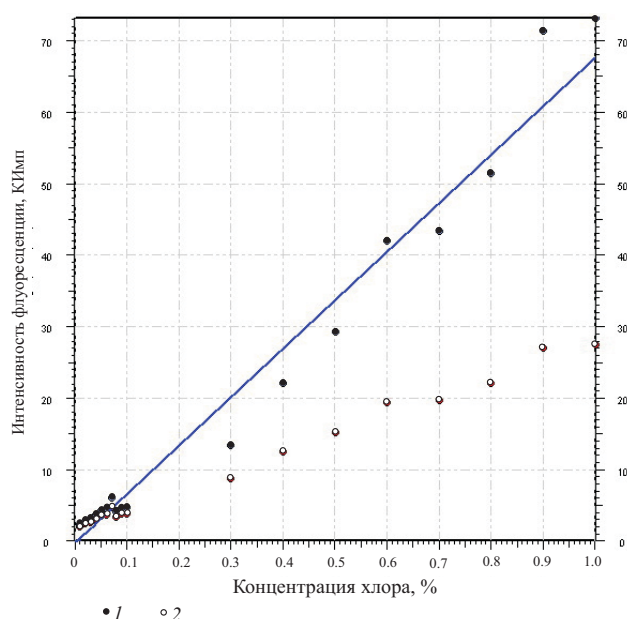
0.9; 1.0 % - добавлением рассчитанной навески NaCl в матричный материал. Каждый образец подвергался дополнительному истиранию в кольцевой мельнице для равномерного распределения введенного компонента по объему образца.

По результатам измерения интенсивностей рентгеновской флуоресценции линии Cl Ka (с учетом матричной коррекции) построен график, который представляет собой линейную регрессию интенсивности излучения от концентрации хлора в градуировочных образцах (рисунок).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки правильности предложенной нами методики были проанализированы стандартные (СО) образцы STM-1 (сиенит нефелиновый) и RGM-1 (риолит) производства США (U.S. GEOLOGICAL SURVEY). Из каждого стандартного образца по приведенной выше схеме изготовлено по 5 прессованных излучателей. Результаты их анализа и оценка правильности приведены в табл. 2.

Очевидно, что аттестованные значения концентраций хлора в СО лежат в одном диапазоне и имеют значительный разброс результатов анализа. Однако, не смотря на то, что проанализированные СО имеют отличную от градуировочных образцов минеральную матрицу, систематическая погрешность при определении хлора не значима. Полученные расчетные значения критерия Стьюдента не превышают табличного значения для уровня значимости 0.05 и числа степеней свободы  $f = n-1 = 4$  (табл. = 2.78). Алгоритмы оценивания метрологических характеристик отраслевыми методическими инструкциями и методическими указаниями (МИ 2336-2002, 2004 и МУ №80-1999, 1999).



Зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации хлора в образце.

1 - интенсивность с учетом матричной коррекции; 2 - чистая измеренная интенсивность флуоресценции

Существует ряд СО горных пород, как отечественных, так и зарубежных, с известным содержанием хлора, однако в них концентрации хлора определены ориентировочно и погрешность аттестации не установлена. По этой причине они не использовались для оценки правильности.

Для оперативной оценки точности результатов в более широком диапазоне концентраций хлора для образцов пород различного состава был применен метод добавок с использованием образцов горных пород различного состава в качестве матричных. Химический состав образцов приведен в табл. 3. В навеску высушенного при 105°C образца вносилось точно рассчитанная доза NaCl о.с.ч. таким образом, чтобы количество

Таблица 2. Оценка правильности результатов анализа стандартных образцов.

СО	Аттестованное значение концентрации и погрешность аттестации $C_m \pm \mu$	Результаты анализа СО $X_m, \%$	Среднее значение $X_{m\text{cp}}$	Мат. ожидание систематической погрешности $ \Theta_m $	$\Theta_m^2 \cdot 10^{-5}$	Дисперсия $S_m^2$	Критерий Стьюдента расчетный $t$
STM-1	$0.046 \pm 0.004$	0.039	0.0424	0.0034	1.156	0.0000583	0.8733
		0.055		0.0126	15.88		
		0.036		0.0064	4.096		
		0.044		0.0016	0.256		
		0.038		0.0044	1.936		
RGM-1	$0.051 \pm 0.005$	0.070	0.0540	0.0160	25.6	0.000101	0.5616
		0.053		0.0010	0.1		
		0.043		0.0011	12.1		
		0.049		0.0050	2.5		
		0.055		0.0010	0.1		

Таблица 3. Химический состав образцов пород.

Породообразующие оксиды, %	Образцы горных пород					
	СК-06	Б1977	ДБ-10	СИ-22	Д-648	К 7082
1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	70.33	40.63	61.93	27.3	19.38	43.5
TiO <sub>2</sub>	0.706	0.046	0.726	0.162	0.17	0.141
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.22	1.77	13.9	4.44	3.68	2.48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	4.16	2.04	5.17	20.22	9.7	12.02
MnO	0.033	39.59	0.143	0.223	7.69	0.199
CaO	0.89	7.92	7.42	6.29	30.33	9.03
MgO	1.92	0.129	5.47	25.26	1.71	27.98
Na <sub>2</sub> O	2.37	0.072	2.15	<0.01	0.022	0.139
K <sub>2</sub> O	2.95	0.033	1.44	<0.01	0.98	0.42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.079	0.081	0.184	0.037	0.182	0.051
П.п.п.	2.08	7.15	1.6	10.53	26.14	4.09
Сумма	99.74	99.46	99.78	94.46	99.98	99.42
Элементы, ppm						
S	119	311	590	2100	390	860
Sc	22	30	44	10	20	31
V	16	182	127	85	45	73
Cr	148	38	35	2181	<5	1114
Ni	150	18	136	3461	59	452
Co	17	57	30	794	12	100
Cu	70	52	75	44600	508	39
Zn	89	53	77	809	88	72
Pb	27	186	21	48	21	<5
Sr	242	162	385	149	191	29
Rb	136	<5	24	37	17	35
Zr	107	55	187	58	33	65
Ba	539	696	204	109	415	120
F	460	3290	176	680	620	<50
Ga	20	4	17	5	3	2
Y	31	4	28	4	56	30

Примечание. СК-06 – гидротермально-измененный кварцит; Б1977 – родонит; ДБ-10 – гранит; СИ-22 – медная руда; Д-648 – известняк с конкрециями марганца; К 7082 – пикрит.

введенного анализатора составляло 0.1; 0.5 и 0.8 %. Подготовка излучателей производилась по описанной выше методике. Результаты эксперимента приведены в табл. 4. Не смотря на очевидное различие матричных влияний при измерении интенсивности рентгеновской флуоресценции, результат контрольной процедуры не превышает норматива контроля точности анализа. Однако для ряда образцов этот результат приближается к нормативу.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На первом этапе разработки методики определения хлора в горных породах методом РФА

установлено, что при отсутствии стандартных образцов для построения градуировочной характеристики можно использовать искусственные образцы с введенным в них рассчитанным количеством хлора. Результаты определения концентрации хлора в исследуемом диапазоне не выходят за рамки допустимой погрешности анализа.

Влияние матричных эффектов, как источник погрешности измерения, необходимо учитывать при построении методики. Для этого целесообразно иметь градуировки, созданные на минеральной основе, близкой по составу к исследуемым образцам горных пород.

Данная попытка построения методики

ПЕРВЫЙ ЭТАП РАЗРАБОТКИ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРА

**Таблица 4.** Данные оперативного контроля точности результатов анализа на содержание хлора методом добавок.

Образец	Содержание хлора в образце до введения добавки $C$ , %	Концентрация введенного аналита $C_{доб}$ , %	Результат анализа пробы с добавкой $C_k$ , %	Концентрация найденного аналита $C_n =  C_k - C $ , %	Результат контрольной процедуры, $K_k =  C_n - C_{доб} $ , %	Норматив контроля точности $K$ , %
1	2	3	4	5	6	7
СК-06	0.0091	0.1	0.110	0.101	0.001	0.027
		0.5	0.590	0.581	0.081	0.098
		0.8	0.900	0.891	0.091	0.105
Б1977	0.0076	0.1	0.100	0.092	0.008	0.027
		0.5	0.460	0.452	0.048	0.098
		0.8	0.780	0.772	0.028	0.105
ДБ-10	0.0097	0.1	0.125	0.115	0.015	0.027
		0.5	0.580	0.570	0.070	0.098
		0.8	0.899	0.889	0.089	0.105
СИ-22	0.0120	0.1	0.110	0.098	0.002	0.027
		0.5	0.450	0.438	0.062	0.098
		0.8	0.750	0.738	0.062	0.105
Д-648	0.0082	0.1	0.090	0.082	0.018	0.027
		0.5	0.470	0.462	0.038	0.098
		0.8	0.745	0.737	0.063	0.105
К 7082	0.0128	0.1	0.093	0.080	0,020	0.027
		0.5	0.469	0.456	0.044	0.098
		0.8	0.759	0.746	0.054	0.105

Примечание. Определение хлора проводилось амперометрическим методом; норматив контроля точности  $K = 0.84 \times \Delta = 1.96 \times 0.01 \times \sigma_{Dr} \times C_{доб}$ , рассчитан с учетом допустимых отклонений в данных диапазонах концентраций хлора.

определения хлора на основе природного силиката с введением в него точных количеств определяемого компонента может являться первым шагом на пути поиска возможностей для анализа галогенов в горных породах. В дальнейшем необходимо провести сравнительную оценку данных с применением других минералов в качестве матричных.

Список литературы

- Войткевич Г.В., Закруткин В.В.* Основы геохимии. М: Высшая школа, 1976. 479с.
- Вторушина Э.А., Сапрыкин А.И.* Определение хлора и брома в твердых образцах с органической матрицей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с применением газовой генерации // Аналитика и контроль, 2008. № 1-2. С. 36-41.
- Гавриш А.А., Глазунов М.П., Озиранер С.Н.* Рентгенофлуоресцентное определение хлора, серы и фосфора в растворе // Заводская лаборатория. 1976. Т. 42. С. 414.
- Григорьев Н.А.* Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия. 2003. № 7. С. 785-792.
- Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов. Книга 2. М: Недра, 1994. 302с.
- Малюков Б.А., Украинский Ю.М., Королев В.Е.* Рентгеноспектральный метод определения хлора в пленках двуокиси кремния // Заводская лаборатория. 1967. Т. 33. № 12. С. 1511-1512.
- МИ 2336-2002.* Показатели точности, правильности прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Екатеринбург: ФГУП УНИИМ, 2004. 45 с.
- Морковкина В.Ф.* Каталог. Химические анализы изверженных горных пород. М: Наука, 1964. 250 с.
- МУ № 80-1999.* Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль воспроизводимости и точности результатов количественного химического анализа. М: ВИМС, 1999. 58 с.
- Ноздрачев Е.А.* Петролого-геохимическая эволюция кайнозойского базальтоидного вулканизма приморья в связи с проблемой его сапфиросности: Автореф. дисс. канд.

- геол.-мин. наук. Владивосток, 2004а. 25с.
- Ноздрачев Е.А.* Рентгенофлуоресцентное определение хлора, серы и фосфора в горных породах // Заводская лаборатория. 2004б. Т. 70. № 9. С. 19-21.
- Попов Н.П., И.А. Столярова И.А.* Химический анализ горных пород и минералов. ВСЕГЕИ. М: Недра, 1974. 248 с.
- Попова В.И., Якимова Н.Н., Туранов В.И. и др.* Рентгеноспектральное определение примесей в содопродуктах комплексной переработки нефелинов // Заводская лаборатория. 1979. Т. 45. С. 711-712.
- Телешова Р.Л.* К вопросу микрохимического определения хлора // Сборник «Химический анализ минералов и их химический состав». АН СССР. ИГЕМ. М: Наука, 1964. С.71-74.
- Толстых М.Л., Бабанский А.Д., Наумов В.Б. и др.* Химический состав, элементы-примеси и летучие компоненты расплавных включений в минералах андезитов вулкана Авачинский, Камчатка // Геохимия, 2002. № 11. С. 1229-1237.
- Фрумкина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А.* Аналитическая химия элементов. Хлор. М: Наука, 1983. 198 с.
- Чурикова Т.Г., Бурсик М., Вернер Г.* Поведение серы и хлора в исторических извержениях Камчатки // Современный вулканизм Курило-Камчатской и Алеутско-Аляскинской островных дуг: вопросы вулканопасности, цунамиопасности, магмообразования, землетрясений и геодинамики; сравнительный анализ. Тез. докл. Петропавловск-Камчатский: ИВГиГ ДВО РАН, 1998. С. 60.
- Churikova T.G., Werner G., Mironov N., Kronz A.* Volatile (S, Cl and F) and fluid mobile trace element compositions in melt inclusions: implications for variable fluid sources across the Kamchatka arc // Contrib. Mineral. Petrol. 2007. № 154. P. 217-239.
- Ebinara M., Ozaki H., Kato F., Nakahara H.* Determination of chlorine, bromine and iodine in rock samples by radiochemical neutron activation analysis // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1997. № 1, P. 243-248.
- Evans K.L., Moore C.B.* Combustion-ion chromatographic determination of chlorine in silicate rocks // Analytical Chemistry. 1980. № 12. P. 1908- 1912.
- Gould R.W., Healey J.T.* X-Ray spectrometric analysis of chlorine in concrete by borate fusion // X-Ray spectrometry. 1974. № 11. P. 170- 171.
- Kuroda P.K., Sandell E.V.* Determination of chlorine in silicate rocks // Analytical Chemistry. 1950. № 9. P. 1144-1145.
- Peck L.C., E.J. Tomasi E.J.* Determination of chlorine in silicate rocks // Analytical Chemistry. 1959. № 12. P. 2024-2026.
- Portnyagin M., Hoernle K., Plechov P. et al.* Constraints on mantle melting and composition and nature of slab components in volcanic arcs from volatiles (H<sub>2</sub>O, S, Cl, F) and trace elements in melt inclusions from the Kamchatka Arc // Earth and Plan. Sci. Lett. 2007. № 255. P. 53-69.

## FIRST STEP OF ELABORATION OF THE METHOD OF DETERMINATION OF CONCENTRATION OF CHLORINE IN ROCKS AND MINERALS BY MEANS OF X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

**Е.В. Kartasheva<sup>1</sup>, А.О. Sadovnikova<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Volcanology and Seismology FED RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006;*

<sup>2</sup>*Scientific Research Geotechnological Center FED RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683002*

In this work the first step of elaboration of the method of determination of concentration of chlorine in rocks and minerals by means of X-ray fluorescence analysis of pressed pellets is described. Examples of application of the described method for the analysis of samples with a various mineral matrix are considered and the estimation of metrological characteristics of method with standard samples is made.