

А. Д. Рянская, Т. Я. Гуляева, Д. В. Киселева
Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург
Tosenka2008@gmail.com

**Определение и уточнение количественного фазового состава
стандартных образцов речных осадков
с использованием программного комплекса SiroQuant**

Метод рентгеновской дифракции является одним из основных в исследовании состава горных пород, в ряде случаев представленных сложными природными минеральными смесями. Существует ряд классических методов количественного рентгенофазового анализа: метод внутреннего (внешнего) стандарта, метод добавок, метод разбавления и др. [Bish, Plotze, 2011]. Однако количественный анализ сложных природных минеральных смесей сталкивается с рядом проблем, обусловленных низкой степенью кристалличности некоторых фаз, высокой дисперсностью, наличием смешаннослойных образований в смеси и т. д., а также отсутствием стандартов, соответствующих компонентам смеси. Все эти факторы приводят к неоднозначности количественной интерпретации рентгенографических данных.

В последнее время появление нового поколения дифрактометров, оснащенных мощным программным обеспечением, расширило возможности рентгенографии: количественный полнопрофильный рентгенофазовый анализ порошковых проб методом Ритвельда является наиболее точным и простым в использовании методом, и, что немаловажно, не требующим применения стандартных образцов. Полнопрофильный рентгенофазовый анализ Ритвельда основан на компьютерной подгонке расчетных рентгеновских дифрактограмм смесей к экспериментальным на основе минимизации отклонения «расчет–эксперимент» при варьировании набора переменных [Taylor, 2004].

Для реализации метода Ритвельда разработано множество программных продуктов. Одним из наиболее перспективных и удобных в использовании является программный комплекс SiroQuant (Sietronics, Австралия) [Taylor, 2004]. Программа использует собственную базу данных порядка 1500 кристаллических структур – их геохимический состав, параметры элементарной ячейки, пространственная группа и др. Критерием правильности результатов полнопрофильного анализа служит соответствие элементного состава проб, рассчитанного по их фазовому составу, элементному составу, определенному независимым методом (РФА, ИСП АЭС, ИСП МС и др.) [Bish, Plotze, 2011]. Количественный рентгенофазовый анализ дифрактограмм, реализованный в программном комплексе SiroQuant, с использованием встроенной базы данных позволяет производить пересчет содержаний минералов в оксиды для сопоставления с данными по элементному составу, полученными независимыми методами элементного анализа.

Стандартные образцы широко используются для оценки погрешности измерений различными аналитическими методами, а также для расчета метрологических показателей методик, контроля качества анализа и установления прослеживаемости. Программа межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) GeoPT, организованная Международной ассоциацией геоаналитиков (IAG), специализируется на анализе геологических образцов [Thompson, 2002]. В рамках этой программы в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН изучена серия образцов SdAR, используемых для

контроля качества анализа при экологическом мониторинге [Potts et al., 2015]. Состав SdAR-1 обозначен как модифицированный речной осадок, отобранный в 1996 г. геологической службой США в различных частях западных штатов [Potts et al., 2015]. На основе этой пробы была создана серия смешанных стандартных образцов (СО), аналогичных по составу почве или осадкам с различными уровнями загрязнения окружающей среды вследствие горнодобывающей и перерабатывающей деятельности. Диапазон загрязняющих элементов простирается от низких уровней (SdAR-L2) к средним (SdAR-M2) и высоким (SdAR-H1) [Rostron, Ramsey, 2017].

Несмотря на то, что серия СО прошла тест на однородность (как по составу, так и по размеру частиц порошка), по ним отсутствуют данные о минеральном составе, учет которого необходим при выборе схем разложения для последующего анализа элементного состава методами масс-спектрометрии и атомной спектроскопии. Целью работы являлось определение и уточнение количественного фазового состава ряда стандартных образцов речных осадков с использованием программного комплекса SiroQuant, а также оценка его правильности посредством определения основного элементного состава по дифрактограммам и сравнения его с аттестованными величинами.

Дифрактограммы получены с использованием рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-7000. Условия проведения – фильтрованное медное излучение в диапазоне брэгговских углов 2Θ 3–70°, скорость съемки 1°/мин, масса навески ~2 г. Образцы имели диаметр 25 мм, толщину – не более 2.5 мм. При подготовке проб обеспечивалась плоская и строго параллельная каемке кюветы поверхность образца, избегая, по возможности, возникновения нежелательной текстуры по граням кристаллитов за счет прессования. Предварительный качественный рентгенофазовый анализ проведен по основным рефлексам с использованием базы данных Powder Diffraction File-2 по методике [МИ №88-16360-119-01.00076-2011]. Количественный полнопрофильный рентгенофазовый анализ проведен с помощью программного комплекса SiroQuant V4 (Sietronics, Австралия) в соответствии с работой [Рянская и др., 2015].

Результаты количественного рентгенофазового анализа приведены в таблице. Результаты графического сопоставления рассчитанных в программе SiroQuant содержаний ряда породообразующих элементов с аттестованными данными приведены на рисунке.

Т а б л и ц а

Результаты количественного рентгенофазового анализа СО речных осадков серии SdAR (программа GeoPT)

Содержание фазы, %	SdAR-1	SdAR-L2	SdAR-M2	SdAR-H1
Кварц	45.4	46.7	39.2	45.2
Альбит	15.8	17.8	25.4	11.3
Мусковит	12.7	6.1	3.2	15.9
Микроклин	10.1	18.4	18.2	7.1
Тремолит	6.7	6.1	3.8	3.8
Хлорит	6.5	2.3	1.3	5.2
Ортоклаз	2.8	2.3	9	9.6
Пирит	–	0.1	–	0.8
Сидерит	–	–	–	1.2

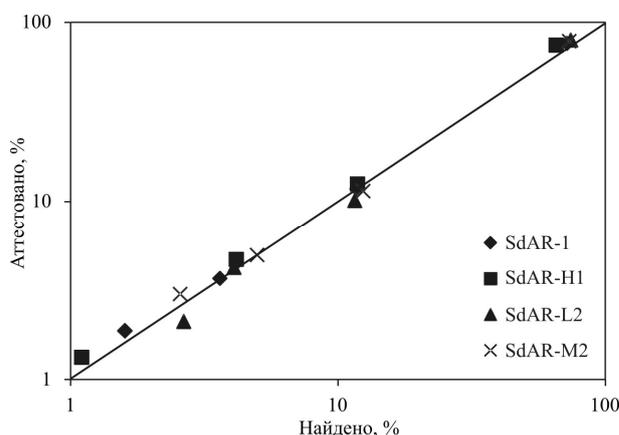


Рис. Сопоставление рассчитанных в программе SiroQuant содержаний ряда порообразующих элементов с аттестованными данными.

Таким образом, с использованием программного комплекса SiroQuant количественно определен фазовый состав ряда стандартных образцов речных осадков серии SdAR, аналогичных по составу почве или осадкам с различными уровнями загрязнения

окружающей среды вследствие горнодобывающей и перерабатывающей деятельности. Рассчитанные содержания основных порообразующих элементов удовлетворительно согласуются с аттестованными величинами, что свидетельствует о правильности результатов полнопрофильного рентгенодифракционного анализа.

Исследования выполнены в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» в рамках госбюджетной темы № 0393-2016-0025 «Спектроскопия, спектрометрия и физика гео-, космо- и биогенных минералов на основе аналитических методик с высоким пространственным разрешением: оксиды, силикаты, фосфаты, карбонаты».

Литература

МИ № 88-16360-119-01.00076-2011. Горные породы и минералы. Идентификация фазового состава с использованием дифрактометра XRD-7000 фирмы Shimadzu. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2011. 9 с.

Ряжская А. Д., Шапова Ю. В., Гуляева Т. Я., Галахова О. Л., Петрищева В. Г., Горбунова Н. П., Татарина Л. Полнопрофильный рентгенодифракционный анализ фазово-минерального состава пород-коллекторов нефти и газа с использованием программы SIROQUANT (на примере искусственных смесей) // Ежегодник-2014. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 162. Екатеринбург, 2015. С. 267–275.

Bish D. L., Plotze M. X-ray powder diffraction with emphasis on qualitative and quantitative analysis in industrial mineralogy // EMU notes in mineralogy. Vol. 9. Advances in the characterization of industrial minerals. Ed. by G. E. Christidis. L.: EMU and MSGB, 2011. P. 35–76.

Potts P. J., Webb P. C., Thompson M. Bias in the Determination of Zr, Y and rare earth element concentrations in selected silicate rocks by ICP-MS when using some routine acid dissolution procedures: evidence from the GeoPT proficiency testing programme // Geostandards and Geoanalytical Research. 2015. Vol. 39(3). P. 315–327.

Rostron P. D., Ramsey M. H. Quantifying heterogeneity of small test portion masses of geological reference materials by portable XRF spectrometry: implications for uncertainty of reference values // Geostandards and Geoanalytical Research. 2017. Vol. 41(3). P. 459–473.

Taylor J. C. Rietveld made easy: a practical guide to the understanding of the method and successful phase quantifications. Canberra, Australia: Sietronics Pty Limited, 2004.

Thompson M. GeoPT™. Protocol for the operation of proficiency testing scheme // International Association of Geoanalysts. 2002.