

# Ховор Шорооны Элементийн Хүдрийн Үндсэн Болон Дагалдах Элементийг Рентген Флуоресценцийн Болон Идэвхжлийн Шинжилгээний Аргаар Тодорхойлох Судалгаа

Д. Болортуяа, П. Зузаан, Д. Баатархүү, Г. Дамдинсүрэн, Р. Маахүү, О. Сүх

*Монгол Улсын Их Сургууль, Цөмийн Физикийн Судалгааны Төв*

Энэ ажилд ховор шорооны элементийн хүдэрт La, Ce, Pr, Nd, Y, Sm, Eu, Gd зэрэг үндсэн, Na, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Cs, Ba, Pb, Th зэрэг бусад элементийг рентгенфлуоресценцийн, гамма идэвхжлийн болон нейтрон идэвхжлийн шинжилгээний аргуудаар тодорхойлж, гарсан үр дүнг хооронд нь харьцуулсан судалгааны талаар өгүүлнэ. Судалгаанд МУИС-ийн ЦСТ-ийн туйлшруулагч бай бүхий рентгенфлуоресценцийн спектрометр, Дубна хот дахь ЦШНИ-ийн электроны цикл хурдасгуур микротрон МТ-25, цэвэр германи детектортой гамма спектрометр ашигласан.

PACS numbers: 78.70.En, 61.05.fm

## I. ОРШИЛ

Манай оронд ховор шорооны элемент (ХШЭ) бүхий 5 муж, нийт 70 гаруй илрэлц байдгаас Өмнөговь аймгийн Мушгиа худаг, Дорноговь аймгийн Лугийн гол, Ховд аймгийн Халзан-Бүргэдтэй гэх томоохон орд газруудын нөөц тогтоогдоод байна. Урьдчилсан тооцоогоор Мушгиа худгийн ХШЭ-ийн нийлбэр исэл (TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) карбонатитын хүдэрт 2-9%, апатитын хүдэрт 4-14% агуулгатай, 150 метрийн гүнд 6 сая тонн нөөцтэй гэж тодорхойлсон нь үйлдвэрлэлд ашиглах боломжтой хэмжээ юм [1].

АНУ-ын Геологийн шинжилгээний тайланд Монгол улсын ХШЭ-ийн геологийн нөөцийг 31 сая тонн ба хэмжээгээр дэлхийд хоёрдугаарт орж байгааг тэмдэглэжээ [2]. Энэ их нөөцийг нарийвчлан тогтоох, зөв зохистой ашиглах, тэдгээрийн хүдрийг баяжуулах технологийн горим сонгох, үйлдвэрлэлийн процессыг хянах зорилгоор хүдрийн найрлага дахь үндсэн болон дагалдах элементийн агуулгыг тодорхойлох системтэй судалгаа хийх, арга зүйг илүү боловсронгуй болгох шаардлагатай.

Ховор шорооны хүдрийн дээжид үндсэн болон дагалдах элементүүдийг тодорхойлоход гамма идэвхжлийн, нейтрон идэвхжлийн, рентгенфлуоресценцийн, атомын шингээлтийн, цацаргалтын зэрэг багажит техникийн олон аргыг олон улсад ашиглаж байна [3-5]. Атом, цөмийн физикийн аргууд нь хугацаа бага зарцуулдаг, химийн урвалж материал хэрэглэдэггүй, үр дүнг боловсруулахад хялбар зэрэг давуу талтай.

Эдгээрээс рентгенфлуоресценцийн анализын арга нь мэдрэмж өндөртэй, дээж бэлтгэх боловсруулах арга ажиллагаа хялбар, хурдан шуурхай зэрэг давуу талтай [6-13] бол нейтрон

идэвхжлийн шинжилгээний арга нь микро элементүүдийг өндөр нарийвчлалтай тодорхойлодог онцлогтой.

Энэ ажилд рентгенфлуоресценцийн болон идэвхжлийн шинжилгээний аргаар ховор шорооны хүдэрт үндсэн болон дагалдах зарим элемент тодорхойлох боломжийг судалсан талаар өгүүлнэ.

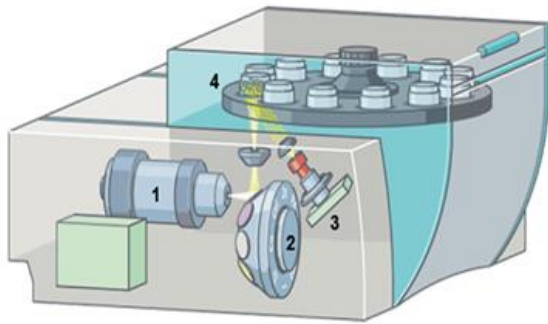
## II. ХОВОР ШОРООНЫ ЭЛЕМЕНТ ТОДОРХОЙЛОХ АРГА ЗҮЙ

### A. Рентген флуоресценцын арга

Судалгаанд МУИС-ийн Цөмийн физикийн судалгааны төвийн өндөр мэдрэх чадвартай, энергиэр ялгах SPECTRO XEPOS рентгенфлуоресценцийн спектрометр, ХШЭ-ийн хүдрийн TRM-2, TRLK, TRNB стандарт дээжүүдийг ашигласан.

Төхөөрөмж нь цахилгаан хөргөлттэй бөгөөд Pd анодтой рентген хоолой, 8 ширхэг хоёрдогч болон туйлшруулагч бай, Mn K<sub>α</sub> шугамын хувьд 155 эВ-ийн энергийн ялгах чадвартай SDD хагас дамжуулагч детектор, спектрийг тооцоолж үр дүнг боловсруулах програм хангамж бүхий компьютер зэргээс бүрддэг (Зураг 1).

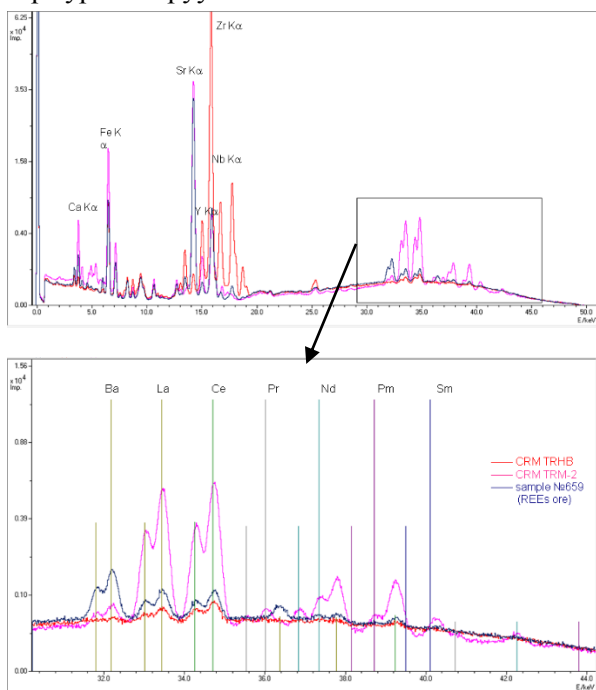
Судалгааны дээжүүдийг 65 мкм ширхэглэгтэй болтол бутлан тээрэмдэж, 32 мм голчтой майлар ёроолтой полимер саванд жигд дарж нягтруулан хэмжилтэд бэлтгэсэн. Хэмжилтийн хугацаа 300 секунд. Спектрийг SPECTRO XEPOS спектрометрийн X-LabPro болон рентген спектр боловсруулалтын ерөнхий программ AXIL, тооцооны MS Excel зэрэг программуудыг ашиглан боловсруулалт хийж, үр дүнг тооцоолж гаргасан.



Зураг 1: Энергигэр ялгах SPECTRO XEPOS рентгенфлуоресценцийн спектрометрийн бүдүүвч.

1-Рентген хоолой, 2-Найман ширхэг туйлшруулагч болон хоёрдогч бай, 3-SDD детектор, 4-Дээжийн эргэлддэг тавиур

Рентген флуоресценцийн спектрометрээр хэмжсэн ХШЭ-ийн хүдрийн дээжийн спектрийг 2-р зурагт харуулав.

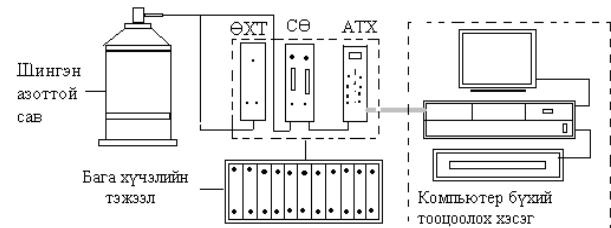


Зураг 2: Ховор шорооны хүдрийн рентген спектр

ХШЭ-ийн стандарт болон тодорхойлох хүдрийн дээжийн рентген спектрээс харахад Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm зэрэг үндсэн элемент болон Sr, Zr, Fe, Nb, Ca болон бусад дагалдах элементийн шугам тод илэрсэн байна.

## В. Идэвхжилийн шинжилгээний арга

Ховор шорооны хүдрийн дээжид зарим үндсэн ба дагалдах элементийг нейтрон ба гамма идэвхжилийн аргаар тодорхойлох судалгааны ажлыг Дубнагийн ЦШНИ-ийн микротрон МТ-25 дээр гүйцэтгэв. Идэвхжүүлсэн дээжүүдийг хагас дамжуулагч цэвэр германий Ge(HP) детектортой спектрометрээр хэмжиж (Зураг 3), үр дүнг Canberra S100 болон FitzPeaks Gamma Analysis, MS EXCEL програмуудаар боловсруулав.



Зураг 3: Цэвэр германий бүхий  $\gamma$ -спектрометрийн бүдүүвч схем. ӨХТ – өндөр хүчдэлийн тэжээл, СӨ-спектрометрийн өсгөгч, АТХ-аналог тоон хувиргагч

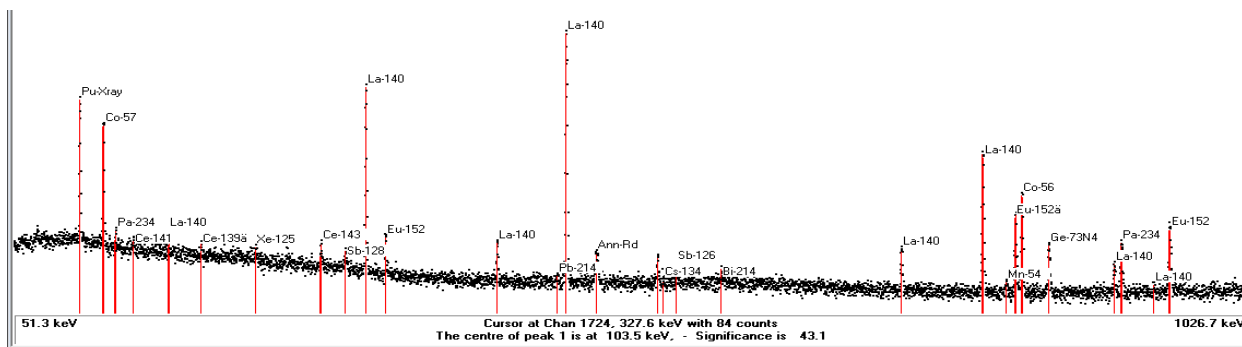
Ижил нөхцөлд хэмжсэн дээжийн болон стандартын идэвхжилийг харьцуулах замаар элементийн агуулгыг тодорхойлдог.

$$C_{\text{дээж}} = C_{\text{стандарт}} \frac{S_{\text{дээж}} M_{\text{стандарт}}}{S_{\text{стандарт}} M_{\text{дээж}}}$$

$C_{\text{стандарт}}$  – стандарт дээжийн концентраци;  $S_{\text{дээж}}$ ,  $S_{\text{стандарт}}$  – стандарт болон дээжийн гамма шугамын эрчим;  $M_{\text{стандарт}}$ ,  $M_{\text{дээж}}$  – стандарт болон дээжийн масс.

Мушгиа худгийн ховор шорооны ордын хүдрийн 5 дээжийг TRNB стандарт дээжийн хамт тус бүр дулааны нейтроны урсгалаар 2 цаг, гамма цацрагийн урсгалаар 4 цаг шарж идэвхжүүлэв. Дээжийн жин ~1.2 грамм. Шарсан дээжид 5, 30 минут ба 1 цагийн хугацаагаар хэмжилт хийв. Электроны энерги 25 МэВ, гүйдэл ~14 мкА байв.

Дулааны нейтроноор (n,  $\gamma$ ) идэвхжүүлсэн ховор шорооны хүдрийн спектрийг 4-р зурагт үзүүлэв. Нейтрон идэвхжлээр La, Ce, Pr, Eu, Dy, Yb үндсэн Na, K, Mn, Ga, As, Rb, Sb, Hf, Ta, Th, U зэрэг дагалдах элемент, харин гамма идэвхжилээр Y, Ce, Nd, Gd, Dy үндсэн, Na, Ca, Mn, Ni, Zn, As, Rb, Zr, Sn, Sb, Cs гэсэн дагалдах элементүүдийн гамма шугам илэрсэн.

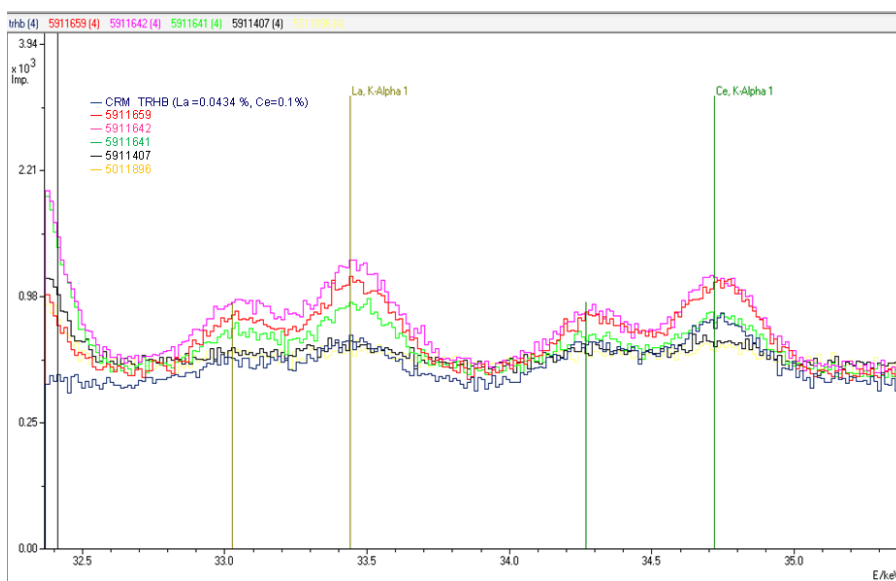


Зураг 4: Ховор шорооны хүдрийн гамма спектр (дээж №11 /5911642/,  $t_{ХЭМ} = 30$  минут)

### III. ТУРШИЛТ БА ҮР ДҮН

ХШЭ-ийн хүдрийн 5911659, 5911642, 5911641, 5911407, 5011896 дээжүүдийг СПЕКТРО ХЕРОС спектрометрээр хэмжиж

рентген спектрүүдийг харьцуулан 5-р зурагт, тодорхойлсон үндсэн болон дагалдах элементийн агуулгыг Геологийн төв лабораторийн (ГТЛ) тодорхойлуулсан дүнтэй харьцуулан 1-р хүснэгтэд үзүүлэв.



Зураг 5: ХШЭ-ийн хүдрийн стандарт TRNB болон Мушгиа худгийн ХШЭ-ийн хүдрийн дээжийн рентген спектрийн харьцуулалт

Хүснэгт 1. ХШЭ-ийн хүдрийн дээжүүд дэх үндсэн болон дагалдах элементийн агуулгыг РФА-ын аргаар тодорхойлж, бусад газраар тодорхойлуулсан утгатай харьцуулсан дүн ( $\pm 10\%$ )

Элемент, %	5911659		5911642		5911641		5911407		5011896	
	РФА	ГТЛ	РФА	ГТЛ	РФА	ГТЛ	РФА	ГТЛ	РФА	ГТЛ
Si	26.49	26.0	23.0	23.7	24.1	23.5	28.0	27.4	31.1	30.3
K	5.60	5.54	7.64	7.46	8.22	8.50	4.62	4.78	2.54	2.48
Ca	5.48	5.22	6.77	7.01	5.42	5.81	3.72	3.73	1.00	1.16
Ti	0.314	0.301	0.281	0.237	0.355	0.327	0.317	0.358	0.373	0.334
Mn	0.248	0.245	0.211	0.237	0.206	0.237	0.150	0.158	0.027	0.031
Fe	2.85	2.74	2.36	2.22	3.09	3.18	3.24	3.21	2.58	2.22
Cu	0.0030	0.0033	0.0012	0.0014	0.0013	0.0019	0.0008	0.0008	0.0009	0.0012
Zn	0.0155	0.0149	0.0187	0.0190	0.0183	0.0197	0.0378	0.0411	0.0138	0.0129
As	0.0014	0.0011	0.0028	0.0029	0.0033	0.0036	0.0079	0.0080	0.0002	0.0005
Rb	0.018	0.0179	0.0226	0.0240	0.0228	0.0257	0.0135	0.0137	0.0071	0.0065
Sr	0.9581	0.9916	0.1255	0.1323	0.0924	0.0936	0.0388	0.0370	0.1695	0.1770
Y	0.0077	0.0072	0.0048	0.0059	0.0031	0.0040	0.0026	0.0030	0.0036	0.0031
Zr	0.0337	0.0541	0.0342	0.0386	0.0378	0.0440	0.0411	0.0421	0.0509	0.0500

Ba	0.1728	0.1750	0.4120	0.4564	0.3967	0.4476	0.1952	0.2276	0.1502	0.1335
La	0.1270	0.1236	0.1320	0.1303	0.0818	0.0769	0.0263	0.0190	0.0220	0.0171
Ce	0.1612	0.1666	0.1551	0.1509	0.0912	0.0889	0.0350	0.0335	0.0317	0.0287
Nd	0.0353	0.0342	0.0257	0.0290	0.0181	0.0211	0.0118	0.0117	0.0144	0.0135
Pb	0.0377	0.0384	0.0485	0.0514	0.0335	0.0358	0.0412	0.0466	0.0066	0.0058
Th	0.0033	0.0039	0.0030	0.0027	0.0017	0.0015	0.0025	0.0027	0.0024	0.0022

Спектрээс стандарт болон хүдрийн дээжүүд дэх лантани болон церийн шугамд харгалзах эрчимүүд илэрхий ялгаатай харагдаж байна. Хүснэгт 1-ээс харахад бидний рентген флуоресценцын аргаар тодорхойлсон элементүүдийн дүн итгэмжлэгдсэн лабораторийн шинжилгээий дүнтэй алдааны

мужид тохирч байна. Стандарт дээж ашиглан ховор шорооны хүдэрт нейтрон ба гамма идэвхжилээр зарим ховор шорооны элемент, мөн дагалдах элементүүдийг тодорхойлсон дүнг итгэмжлэгдсэн лабораторийн дүнтэй харьцуулан 2, 3-р хүснэгтэд үзүүлэв.

Хүснэгт 2. ХШЭ-ийн хүдрийн дээжүүд дэх үндсэн болон дагалдах элементийн агуулгыг нейтрон идэвхжилийн аргаар тодорхойлсон дүн

Элемент, ppm	5011896		5911641		5911407		5911642		5911659	
	НИА	ГТЛ	НИА	ГТЛ	НИА	ГТЛ	НИА	ГТЛ	НИА	ГТЛ
La	166±28	171	629±31	769	178±33	190	1237±30	1303	1075±32	1236
Eu	4.2±0.7		5.2±0.4		3.7±1.0		7.6±0.4		7.7±0.6	
Mn	336±27	310	2168±49	2370	1456±59	1580	2731±60	2370	2525±68	2450
As	DL>	5	31±5	36	59±3	80	28±2	29	9±4	11
Na	25440±350		4570±190		23840±400		4640±180		14690±300	
K	22720±360	24800	73980±440	85000	41700±500	47800	72510±340	74600	48380±430	55400
Sr	1680±10	1770	1245±20	936	360±15	370	1540±20	1323	8455±25	9916

Хүснэгт 3. ХШЭ-ийн хүдрийн дээжүүд дэх үндсэн болон дагалдах элементийн агуулгыг гамма идэвхжилийн аргаар тодорхойлсон дүн

Элемент	5011896		5911641		5911407		5911642		5911659	
	ГИА	ГТЛ	ГИА	ГТЛ	ГИА	ГТЛ	ГИА	ГТЛ	ГИА	ГТЛ
Y	25±11	31	40±13	40	22±10	30	46±11	59	67±14	72
Ce	460±20	287	980±25	889	350±20	335	1650±20	1509	1970±30	1666
Gd	8±4		7±2		5±2		9±3		18±5	
Yb	DL>		14±2		18±2		14±2		11±2	
Zn	89±8	129	187±12	197	356±15	411	206±12	190	115±10	149
Rb	62±15	65	312±33	257	123±20	137	244±25	240	192±21	179
Zr	450±95	500	515±80	440	430±70	421	360±70	386	530±80	541
Cs	5.5±0.2		3.3±0.1		3.0±0.1		3.3±0.1		4.0±0.2	

#### IV. ДҮГНЭЛТ

1. Ховор шорооны хүдэрт зарим үндсэн болон дагалдах элементийн агуулга тодорхойлох рентгенфлуоресценцийн анализын арга боловсруулав. Уг аргаар Мушгиа худгийн ховор шорооны хүдрийн дээжүүдэд La, Ce, Pr, Nd, Y зэрэг үндсэн элемент, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, Pb, Th зэрэг дагалдах элементийн агуулга тодорхойлж, аргын хэрэглэгдэх хүрээг тогтоов.
2. Дубнагийн ЦШНИ-ийн микроотрон МТ-25 ашиглан нейтроноор идэвхжүүлэх аргаар ховор шорооны хүдрийн дээжид ховор шорооны болон дагалдах элементүүдийг тодорхойлох боломжийг туршив. Ховор

- шорооны хүдэрт нейтрон идэвхжлээр La, Ce, Pr, Eu, Dy, Yb үндсэн Na, K, Mn, Ga, As, Rb, Sb, Hf, Ta, Th, U зэрэг дагалдах элемент, харин гамма идэвхжилээр Y, Ce, Nd, Gd, Dy үндсэн, Na, Ca, Mn, Ni, Zn, As, Rb, Zr, Sn, Sb, Cs гэсэн дагалдах элементүүдийг тодорхойлох боломжтойг харуулав.
3. Ховор шорооны хүдэрт La, Eu, Y, Ce, Gd, Yb зэрэг ховор шорооны элемент, мөн Mn, As, Na, K, Sr, Zn, Rb, Zr, Cs зэрэг дагалдах элементийн агуулгыг тодорхойлж, итгэмжлэгдсэн лабораторийн дүнтэй харьцуулан үр дүнг баталгаажуулав.
  4. Туршилтын дүнгээс харахад атом, цөмийн физикийн аргыг хоршин уул уурхайн экспортын бүтээгдэхүүнд нарийвчилсан

шинжилгээ хийж, дагалдах үнэт ховор  
элементийн хэмжээг тогтоож,

бүтээгдэхүүний үнэд шингээн тооцох  
боломжтой нь харагдаж байна.

- [1] П.Зузаан. Исследование и разработка методик рентгенофлуоресцентного анализа природных материалов // Дисс. на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук, 1985, 186 с
- [2] U.S. Geological Survey, 2009
- [3] P.G. Jeffrey. Chemical Methods of Rock Analysis// Pergamon Press New York, 2 nd ed. 19
- [4] G.F.Kirkbright, M.Sargent. Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy. // Academic Press, New York, 1974.
- [5] J.J.Labrecque, J.M.Bensen, R.E.Van Grieken. 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. vol.15, 13-18, 1989.
- [6] J.J. Labrecque, W.C.Parker, D.Adames. Application of an americium-241 source for the determination of barium, lanthanum and cerium in lateritic material by X-ray fluorescence. // Journal of Radioanalytical Chemistry, vol. 59, N1, 1980, p.193-201.
- [7] P.Zuzaan, N.Gansukh, B.Dalhsuren, S.Davaa. Development and application EDXRF analysis REE in ore samples.//Тезисы докладов III Всероссийская и VI Сибирская конференция по спектральному анализу. Иркутск 6-9 октября 1998, с.
- [8] P. Zuzaan, N. Gansukh, D. Bolortuya. Radionuclide induced energy dispersive X-ray fluorescence for the determination of La, Ce, Pr and Nd and their content sums in the rare-earth ores // Scientific Journal of X-Ray Spectrometry, Volume 39 Issue 1 , Pages 52 – 56, (Jan/Feb 2010)
- [9] L.C.Chandola, P.P. Khanna. X-ray fluorescence analysis of thulium oxide for rare earth impurities // Journal of Radioanalytical and nuclear Chemistry, vol.121 N1. P.53-59, 1988.
- [10] Madan Lai, R.K.Choudhury, R.M.Agrawal Optimisation of geometry for X-ray analysis of rare earth materials. X-ray spectrometry, vol. 16. 23-26 (1987).
- [11] Д.Баатархүү бусад. Электрон цикл хурдасгуур микротрон МТ-22. ЭШБ ФЭС, 1998 он, №4(137),х.109-120
- [12] Handbook on Nuclear Activation Data, Technical reports series No.273. International Atomic Energy Agency.Vienna.1987
- [13] Идэрмөнх, Г.Дамдинсүрэн, П.Зузаан, Б.Отгоолой, “Нейтрон идэвхжилийн аргаар ховор шорооны зарим элемент тодорхойлох тохиромжтой нөхцлийг сонгох нь”, Хүрэл тогоот-2012 Эрдэм шинжилгээний бага хурал (Илтгэлүүдийн эмхэтгэл) Улаанбаатар хот, 2012 он, Хуудас: 207-215

