

И. Г. БЕРЗИНА, И. Б. БЕРМАН, А. С. НАЗАРОВА

ВЫЯВЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛИТИЯ В МИНЕРАЛАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ

(Представлено академиком Г. Н. Флёровым 17 VII 1970)

Содержание лития в минералах обычно определяется либо химическим путем, либо методом пламенной фотометрии. Оба эти метода фиксируют среднее содержание лития в пробе, тогда как для решения ряда генетических и прикладных задач необходим метод, позволяющий определять характер распределения лития, особенности изменения его концентрации в промышленно-ценных минералах (например, в сподумене) и дающий возможность проследить миграцию лития в рудных телах и вмещающих породах в процессе формирования месторождений.

Таким методом является метод выявления распределения в минералах и горных породах некоторых элементов, основанный на регистрации твердым детектором заряженных частиц, образующихся в исследуемых объектах в результате (n, α) -реакции под действием тепловых нейтронов.

Захват тепловых нейтронов приводит к вылету α -частиц на изотопах Li^6 , B^{10} , O^{17} , Fe^{58} , а также к делению урана.

Легко показать, что при определении кларковых содержаний лития мешающим элементом может быть только бор, так как соответствующие изотопы кислорода и железа находятся в горных породах в незначительных количествах и имеют небольшие сечения реакции, а следы осколков деления урана могут «мешать» только при наличии урановых минералов. Но и в этом случае они хорошо идентифицируются на детекторах, так как имеют значительно большие размеры, чем следы α -частиц и соответствующих ядер отдачи.

В случае, если лития содержится в породе на два порядка больше, чем бора, вклад от α -частиц и ядер отдачи от ядерной реакции $\text{B}^{10}(n, \alpha)\text{Li}^7$ становится пренебрежимо малым, поскольку вероятность захвата тепловых нейтронов ядрами лития в 10 раз меньше, чем ядрами бора. Когда в породе или минерале находятся неразделенные в пространстве литий и бор в соотношениях, меньших 100:1, детектор из нитрата целлюлозы отображает суммарную концентрацию этих элементов.

Методика эксперимента заключается в следующем. Исследуемые образцы готовятся в виде непокрытых шлифов, к поверхности которых вплотную прикладывается детектор из нитроацетатной пленки. Приготовленный таким образом препарат облучают в реакторе тепловыми нейтронами. Вылетающие с поверхности шлифа во время облучения заряженные частицы повреждают детектор, фиксируя на нем местоположение соответствующих ядер в исследуемом объекте. После облучения детектор от шлифа отделяют и подвергают химическому травлению, в результате которого реагент вытравливает дефектные места детектора и выявляет картину пространственного распределения исследуемого элемента в образце.

Концентрацию лития рассчитывали исходя из следующих соображений. Плотность треков ρ , регистрируемых детектором, записывается в

$$\rho = C \frac{N_0}{\mu_{Li}} dI \frac{R_\alpha + R_T}{4} \varepsilon \int_{E_0}^{E_I} n(E) \sigma(E) dE, \quad (1)$$

где C — концентрация лития, N_0 — число Авогадро, μ_{Li} — молекулярный вес лития, d — плотность вещества, I — изотопическая доля Li^6 , R_α , R_T — соответствующие пробеги α -частиц и ядер отдачи в данном веществе, ε — эффективность регистрации детектором заряженных частиц,

$\int_{E_0}^{E_I} n(E) \sigma(E) dE$ определяет интегральный поток нейтронов и сечение данной ядерной реакции.

Применение специально приготовленных мишеней позволяет определять поток нейтронов. Для этого на алюминиевую фольгу наносятся капли раствора LiF или $LiOH$ определенной массы, которые затем высушиваются в определенном термическом режиме. В конечном результате на алюминиевой фольге осаждается тонкий слой литиевого соединения, толщина которого меньше четверти пробега α -частиц, образующихся в результате реакции $Li^6(n, \alpha)T^3$. К слою вплотную прикладывается детектор, регистрирующий α -частицы. В применяемых в данной работе детекторах после химического травления следы от трития не выявлялись (режим травления: 40% $NaOH$, $t = 60^\circ$, $\tau = 5$ мин.). Таким образом, на детекторах от мишеней после облучения выявляется плотность треков (ρ_i):

$$\rho_i = m_i \frac{N_0}{\mu_{Li}} \varepsilon I \int_{E_0}^{E_I} n(E) \sigma(E) dE, \quad (2)$$

где m_i — масса лития на мишени ($г/см^2$). Решая (1) и (2) относительно C , получим формулу для подсчета концентрации лития:

$$C = \frac{4\rho}{R_\alpha d} \cdot \frac{m_i}{\rho_i}. \quad (3)$$

Описанный метод с применением детектора из нитрата целлюлозы позволяет выявлять микронеоднородности в распределении лития (рис. 1а), а также выделять минералы размерами в 10^{-3} см, которые не могут быть обнаружены или с трудом обнаруживаются другими методами. Возможность определения концентрации лития в таких минералах позволяет применять данный метод для локального количественного микроанализа с выявлением пространственного распределения лития. Метод позволяет определять до 10^{-3} вес.% лития с точностью $\sim 20\%$ при соотношении концентраций бора и лития в данном минерале 1:100.

В качестве иллюстрации некоторых возможностей описываемого метода нами были взяты руды и метасоматически измененные породы из натро-литиевых пегматитов. Для вычисления концентрации были выбраны три минерала: сподумен, гольмквистит и берилл. Они ($1-6$) различаются не только генетическими особенностями, химическим составом и содержанием лития, но и способностью подвергаться различным изменениям в ходе формирования пегматитов, которые сопровождаются перераспределением лития в рудных телах (7). Детальное изучение указанных процессов невозможно провести без описываемого в данной статье локального микроанализа.

Сподумен (Сп) взят в ассоциации с различными минералами: корродированный с периферии кварцем (Кв) — рис. 1б, замещенный альбитом (Ал) или циматолитом (слюдисто-альбитовый агрегат (СА)) — рис. 1в, г, с образованием характерных ажурных каемок — рис. 1з. Применение данного метода позволило выявить пространственное распределение лития в исследуемых минералах: равномерное (рис. 1б) и неравномерное (рис. 1в, г) с содержанием окиси лития, колеблющимся

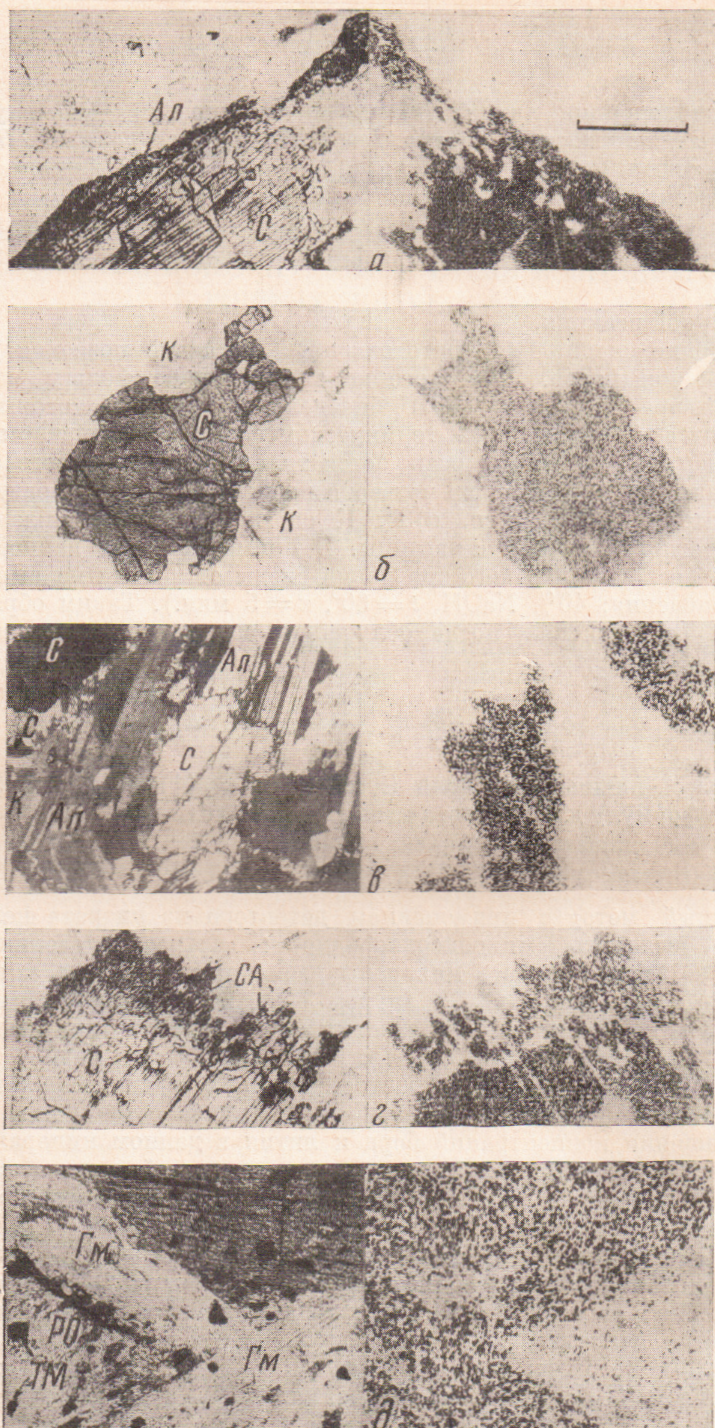


Рис.1. Сопоставление микрофотографий шлифов и детекторов, отображающих распределение лития в литийсодержащих минералах. а — сподумен, замещенный с периферии и по трещинкам альбитом; б — сподумен, корродированный кварцем; в — сподумен, замещенный альбитом и кварцем; г — сподумен, замещенный слюдисто-альбитовым агрегатом; д — голымквиститизированный амфиболит. Масштаб 500 μ

по минералу от 3,28 до 6,32 вес.%. Неравномерность в исследуемых минералах обусловлена замещением сподумена другими минералами по трещинам, с периферии зерен и выносом при этом лития. В замещающей сподумен слюдке установлено присутствие 2,28 вес.%, а в слюдисто-альбитовом агрегате 4,89 вес. % Li_2O . При этом в последнем случае удалось выделить реликты сподумена, ранее не определяемые.

Гольмквистит (Гм) для анализа взят из экзоконтакта сподумен-содержащего пегматитового тела, залегающего в амфиболитах. В исследуемый гольмквиститизированный амфиболит входят: гольмквистит, роговая обманка (Ро) и титано-магнетит (ТМ)—рис. 1д. Проведенные нами исследования показали, что литий в гольмквистите распределен неравномерно. В зерне минерала отмечаются одни участки (оптически однородные), где концентрация окиси лития достигает 3,69 вес. %; в других участках минерала содержание окиси лития составляет 1,72 вес. %.

Такую неоднородность распределения лития можно объяснить присутствием в метасоматически образованном гольмквистите тончайших реликтовых включений роговой обманки и биотита, от которых при отборе минерала для проведения анализов на литий (ранее применявшимися методами) невозможно освободиться. Химический анализ дал валовое значение содержания окиси лития в минерале 2,73 вес. %.

Щелочной мелкозернистый берилл, ассоциирующий с кварцем и альбитом. По данным анализов, проведенных методом пламенной фотометрии, содержание в нем окиси лития составляет 0,72 вес. %. Нами установлено неравномерное содержание лития по минералу с колебаниями в отдельных участках от 0,4 до 0,86 вес. % Li_2O . Зональность в распределении лития в зерне берилла не установлена.

Таким образом, изложенный метод позволяет определять характер распределения лития в отдельных, даже микроскопических, зернах минералов и определять концентрацию лития в силикатах с разным его содержанием при соотношении $C_{\text{Li}}:C_{\text{B}} > 100:1$.

В случае наличия в породе и борных, и литиево-борных минералов применение специальных детекторов, позволяющих регистрировать раздельно либо ядра отдачи Li^7 , либо α -частицы, дает возможность путем сопоставления выделять местоположение лития без мешающего влияния В. В этом случае чувствительность метода повышается и литий поддается определению при соотношении $C_{\text{Li}}:C_{\text{B}} = 1:1$.

Существенным преимуществом данного метода перед другими является возможность его использования для определения концентрации и выявления пространственного распределения лития в минералах и горных породах без трудоемкого выделения отдельных минералов, которое в ряде случаев практически невозможно.

Метод (наряду с классическими, дающими только валовое содержание исследуемого элемента) может быть использован для геологических целей, так как позволяет выявлять при помощи радиографии распределение лития в силикатных породах по слагающим их минералам, что необходимо для промышленной оценки литиевых месторождений.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт ядерной геофизики и геохимии

Поступило
14 VII 1970

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Ферсман, Геохимия, 3, Л., 1937. ² А. Е. Ферсман, Пегматиты, Изд. АН СССР, 1940. ³ А. И. Гинзбург, Зап. Всероссийск. мин. общ., № 4, 73, 184 (1944). ⁴ А. И. Гинзбург, Тр. Минералогич. музея, 7, 12 (1955). ⁵ А. И. Гинзбург, Тр. Минералогич. музея, 8, 29 (1957). ⁶ А. И. Гинзбург, И. В. Гинзбург, ДАН, 74, № 6, 1119 (1951). ⁷ А. С. Назарова, Геология месторождений редких элементов, 7, 75 (1960).