



ЗРГИМ
Здружение на
рударски и
геолошки инженери
на Македонија

VII СТРУЧНО СОВЕТУВАЊЕ НА ТЕМА:

Технологија на подземна и површинска експлоатација на
минерални сировини

ПОДЕКС – ПОВЕКС '14

Радовиш
14–15.11.2014 год.

МЕТОДИ НА ИСПИТУВАЊЕ ВО МИНЕРАЛОГИЈА НА ЖИВОТНА СРЕДИНА

METHODS FOR INVESTIGATION IN ENVIRONMENTAL MINERALOGY

Тена Шијакова-Иванова¹
²УГД, ФПТН, Институт за геологија, Штип

Апстракт: Во овој труд се прикажани методите кои најчесто се користат при минералошките испитувања во животната средина. Како позначајни методи се издвоени следниве: ICP-AS-индуктивно сврзана плазма–атомска апсорпција, IR-инфрацрвена спектрофотометрија, DTA-Диференцијалнотермичка анализа, TGA-термогравиметриска анализа, EPR - електронски парамагнетен резонанс, FMR-феромагнетен резонанс, TEM-трансмисиона електронска микроскопија, SEM-EDS-скенирачка електронска микроскопија со енергетско-дисперзивен спектрометар, CBED-конвергентно електронска дифракција, XRF-рендгенска флуоресцентна спектроскопија, SIMS-секундарна јон масена спектрометрија, DSC-диференцијално скенирачка калориметрија и X-Ray -рендгенографска метода. Која од овие методи ќе биде употребена зависи од целите кои се поставени при испитувањето: хемизам, структура или својства на минералите. Усовршувањето на овие методи е секојдневно со што можностите што тие ги нудат од ден на ден се сè поголеми.

Клучни зборови: рендген флуоресцентна спектроскопија, скенирачка електронска микроскопија, рендгенографска метода.

Abstract: This paper shows the methods used in investigation in environmental mineralogy. Significant methods used in mineralogical examination are: ICP-AS-inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, IR-Infrared spectroscopy, DTA-differential thermal analysis, TGA-thermogravimetric analysis, EPR–electron paramagnetic resonance, FMR-ferromagnetic resonance, TEM- transmission electron microscopy, SEM- EDS scanning electron microscopy with energy disperzive spectroscopy, CBED-convergent beam electron diffraction, XRF-X-ray fluorescence spectrometry, SIMS- secondary ion mass spectrometry, DSC- differential scanning calorimetry, FMR- feromagnetic resonance, and X-ray diffraction. Which of these methods will be used depends on the purpose of the research: chemistry, structure or properties of minerals.

Key words: x-ray fluorescence spectrometry, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction.

ВОВЕД

Минералите како цврсти неоргански елементи или соединенија од кои се изградени карпите, седиментите и почвата се клучен дел од нашето опкружување. Освен што се главни носители и извори на хемиски елементи потребни за развој на цивилизацијата тие имаат и големо влијание врз животната средина. Како резултат на различниот начин на поврзаност на минералите со глобалниот еко систем минералогиската на животна средина постигнува голем развој во последните десетина години. Постојат голем број на публикации во кои е одредено: влијанието на одредени минерали врз здравјето на човекот, загадувањето на почвата, загадувањето на воздухот, загадувањето на водата, интеракцијата помеѓу минералите и микроорганизмите, руднички отпад и стратегија за ремедијација, радиоактивен отпад, деконтаминација на радиоактивните почви, користењето на минералите за згради, споменици и други културни артефакти [1,2,3,4,5].

За одредување на минералите се користат физиографски, хемиски, физичко-хемиски и физички методи. Некои од минералите можеме веднаш да ги одредиме врз основа на некои од нивните физички својства. Во поголем број случаи за одредување на минералите е потребно да се применат одредени методи. Постојат многу различни видови на квалитативни и квантитативни методи. Која метода ќе се примени зависи од целите на истражувачот и карактеристиките на примерокот што се испитува. При изборот на метода треба да се внимава на следното:

- кои елементи ги очекуваме или се надеваме дека ги има во примерокот;
- кои се карактеристиките на елементите (атомска тежина и атомски број);
- во колкави концентрации се јавуваат елементите (тежински %, ppt, ppm, ppb);
- со кои минерали или минерални фази се поврзани елементите;
- во каква состојба е примерокот (цврста, прашкаста или течна);
- дали методата треба да биде недеструктивна или испитувањето може да биде и со деструктивна метода.

За секоја од методите е потребно да се знае:

- кратка историја;
- нејзина сегашна примена;
- како работи (опис на инструментот, составни делови и нивни функции);
- за каква анализа е наменет (квантитативна или квалитативна).

1. КРАТОК ОПИС НА МЕТОДИТЕ КОИ НАЈЧЕСТО СЕ КОРИСТАТ ВО МИНЕРАЛОГИЈАТА НА ЖИВОТНА СРЕДИНА

ICP-AES -индуктивно сврзана плазма–атомско емисиона спектроскопија оваа метода се применува за рутинско симултано и мултиелементно одредување како на главните елементи така и на елементите во трагови поради следните неколку карактеристики:

- добра осетливост (ниски граници на детекција);
- мултиелементно одредување (ни овозможува истовремено одредување на повеќе од 30 елементи);
- времето потребно за една анализа е кратко;
- голема линеарна динамичка област од концентрации и минимални матрични ефекти (содржините на главните елементи, споредните елементи и елементите во траги можат да се одредуваат со иста точност и прецизност како и кога би се одредувале во примероци каде се присутни само по еден елемент).

IR-Инфрацрвена спектроскопија - е една од поважните методи за одредување на положбата на атомите и посебно положбата на хидроксилните групи во структурата на минералите. Оваа метода е една од најдобрите методи за:

- проучување на градбата на молекулите;
- идентификација на присуството на поедини елементи;

- одредување на нивната концентрација.

DTA –Диференцијално термичка анализа - се применува особено за минерали со сложен состав. Методата се состои од рамномерно загревање на минералот и забележување на извесни топлотни ефекти, како резултат на одделувањето на водата, распаѓање на истите и создавање на нови соединенија, преоѓање од една во друга полиморфна модификација и др. Овие хемиски и физички преобразувања се проследени со зголемување на топлината (ендотермни ефекти) или со одделување на топлина (егзотермни ефекти). Ефектите можат да се зголемат ако минералот се загрева истовремено со некое инертно соединение (MgO , Al_2O_3). Ефектите се регистрираат со помош на термоелемент од платина и огледални галванометри врз фотографска хартија. Обично DTA методата се комбинира со TGA методата бидејќи тогаш може да се виде кои реакции се поврзани со промена на масата. Овие две методи се комплементарни и резултатите добиени со едната метода ги потврдуваат резултатите од другата метода. DTA методата сепак има поширока примена за разлика од TGA.

TGA-Термогравиметриска анализа со оваа метода се одредуваат промените на масата на примерокот при загревање или ладење на примерокот. Температурата на која настануваат овие промени е карактеристична за секој минерал и служи за нивна идентификација и одредување на нивното присуство во примерокот. TGA методата се користи и за квантитативни испитувања бидејќи промената на масата е директно пропорционална со количината на присутниот минерал во примерокот.

EPR- електронски парамагнетен резонанс се користи кога треба да се одредат местото и видот на јоните во структурата на еден минерал, заменувањето на еден анјон со друг, како и распределувањето на елементите во структурата на различни минерали. Се врши одредување на парамагнетните примеси во минералите и дефекти во кристалната структура, степенот на неподреденост, подвижноста на некои јони во структурата и др.

FMR- феромагнетен резонанс оваа метода се базира на способноста на материјалот кој се наоѓа во константно магнетно поле селективно да го апсорбира надворешното високофреквентно електромагнетно зрачење. Ефектот се реализира кога на феромагнетен примерок му делуваат истовремено силно константно поле и на него слабо високофреквентно поле. Резонантната фреквенција при која се добива максимум на кривата на магнетниот пермеабилитет зависи пред сè од карактеристиките на материјалот но и од јачината на приложеното поле. Обликот на примерокот има важна улога. За испитување со FMR најпогодни се примероци во облик на тенки плочки кои се држат во надворешно магнетно поле чија јачина се менува во одреден интервал и фреквенцијата на високофреквентното зрачење се одржува константно.

Електронска микроскопија Кај сите методи на електронска микроскопија за испитување на примерокот се користи сноп од електрони. Главната предност на сите електронски микроскопи е нивната голема резолуција кој овозможува користење на големи зголемувања без значајно намалување или губење на остријата на сликата. Некои електронски микроскопи постигнуваат зголемување и до милион пати. Постојат разни системи на вакви микроскопи но позначајни се TEM-трансмисионски електронски микроскоп, SEM-скенирачки електронски микроскоп, EDS - енергетско-дисперзивен спектрометар.

TEM -трансмисионска електронска микроскопија –Ernst Ruska и Maks Knol 1931 год. [6] го развиват првиот трансмисионен електронски микроскоп со конструкција која била слична на веќе постоечките електронски микроскопи. Сликата се гледа на

флуоресцентен екран или со помош на дигитална камера. Се користи за проучување на структурата на примероците. Примероците мора да бидат подготвени на посебен начин и доволно тенки за да може електронскиот сноп да помине низ нив. Оваа метода се користи за:

- наблудување на топографијата на цврсти неиспарливи примероци;
- испитување на кристалната структура;
- испитување на хемиски врски и валенции доколку инструментот е опремен за ваква анализа.

Предност на методата е големото зголемување кое достигнува висока атомска резолуција и можноста за одредување на кристалната структура на материјалот.

Недостаток на методата е тоа што примерокот треба да биде неиспарлив и доволно тенок.

Кога се испитуваат масивни примероци треба претходно да се примени некоја техника на истенчување на примерокот како на пример механичко, хемиско или електрохемиско нагризнување или јонско бомбардирање.

SEM- скенирачка електронска микроскопија – првото снимање со скенирачки електронски микроскоп го направил Maks Knol [7] кој е еден пронаоѓачите на TEM микроскопот додека за понатамошниот развој на оваа техника е заслужен Manfred von Arden [8]. Сликата се добива со правилно поместување на снопот од електрони по површината на примерокот и на тој начин се испитува целото подрачје кое не интересира. Затоа овој тип на електронски микроскоп се нарекува скенирачки микроскоп бидејќи врши скенирање на површината на примерокот. Примерокот не се оштетува т.е. се работи за неструктивна метода доколку примерокот е со големина која може да се собере во комората. Со SEM може да се направи анализа во избрана точка на примерокот. Посебно се користи за квалитативно или семиквантитативно одредување на хемискиот состав со EDS метода. [9]. EDS-Енергетско-дисперзивен спектрометар доаѓа во комбинација со електронскиот микроскоп. При интеракција на електроните од електронскиот сноп и атомите кои ја градат површината на примерокот доаѓа до емисија на рендгенски зраци. Енергијата на така настанатите рендгенски зраци е специфична за секој хемиски елемент. Со анализа на енергијата на спектарот на рендгенското зрачење може да се одреди за кој елемент станува збор.[10]

CBED- конвергентно електронска дифракција, е техника на електронска микроскопија која користи конвергентни зраци на електрони за одредување на структурата на примерокот. Дифракцијата настанува како резултат на интеракцијата помеѓу електронскиот сноп и атомите во примерокот. Конвергенција на електроните се стекнува со преносен електронски микроскоп (TEM), со помош на електрични или магнетни леќи.

XRF-рендгенска флуоресцентна спектроскопија брза и неструктивна аналитичка метода која се користи за идентификација и одредување на концентрацијата на разни елементи во цврсти, прашкасти и течни примероци. Оваа метода овозможува оптимални услови на мерење за секој елемент, висока точност и разновидна примена.

Нашироко се користи во испитувањата на загадувањето на средината како на пример: одредување на разни тешки метали во почва, вода, суспендирани честички во вода, елементи во трагови, лебдечки честички во атмосферата и др. Со новата генерација на микро-XRF системи се одредуваат инклузии во скапоцени минерали со што се добиваат информации за формата, квалитетот и потекло на минералот. [11].

Рендгенфлуоресцентната спекторскопија има широк дијапазон на апликации:

- истражување на магматски, седиментни и метаморфни карпи;
- истражување на почви;
- одредување на главните елементи (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) во минерали и карпи;

- одредување на редки елементи (Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Rh, U, V, Y, Zr, Zn) во минерали и карпи;
- анализа на честичките на филтрите за воздух;
- одредување на содржината на сулфур во сурови масла и нафтени производи;
- при производство на цемент;
- во керамичка и стаклена индустрија.

Недостатоци на методата

- XRF анализа не може да разликува варијаци помеѓу изотопите на елементот, така што овие анализи рутински се прават со други инструменти (TIMS и SIMS).
- Оваа метода неможе да разликува јони на исти елемент во различно валентни состојби. Ваквите анализи на минерали и карпи се прават со други техники како влажна хемиска анализа или Мосбауерова спектроскопија

Мосбауерова спектроскопија - се користи за одредување на валентноста на железото, неговиот координационен број и местото во структурата на минералот.

SIMS- секундарна јон масена спектрометрија со оваа метода се одредуваат многу ниски концентрации и нечистоти. Може да се одреди длабина на профилот од неколку ангстреми до десетици микрони. Примерокот се третира со снап од електрони од O или Cs. Секундарните јони се издвојуваат и се анализираат со помош на спектрометар.

DSC-диференцијално-скенирачка калориметрија. Се смета дека терминот диференцијално скенирачка калориметрија прв пат е употребен од страна на Watson за да се опише инструментална техника развиена од страна на Perkin-elmer корпорација 1963 година. DSC- се дефинира како техника која може да ја регистрира енергијата, односно енергетскиот флукс кој е потребен да се добие нулта вредност за разликата на температурата помеѓу примерокот кој се испитува и референтниот примерок како функција од температурата или времето при претходно дефинирана брзина на греење или ладење, а под претпоставка дека испитуваниот и референтниот примерок се наоѓаат под исти услови. Кај DSC кривите површината испод пиковите е директно пропорционална со вкупната количина на енергија во текот на процесот.

Рендгенографски испитувања - за овие испитувања се користат рендгенски зраци. Германскиот физичар Maks fon Laue претпоставил дека кристалот може да се посматра како тридимензионална дифракциона решетка за X зраците. Експериментот кој го извел заедно со своите соработници Fridrich и Kniping во 1912 год. бил успешен. Со овој експеримент била потврдена периодичноста во структурата на кристалите. Равенката која ги поврзува меѓурамнинското растојание d , аголот θ под кој се рефлектираат рендгенските зраци и брановата должина на рендгенското зрачење χ се нарекува Бравеова равенка.

$$2d \sin \vartheta = n\chi$$

Овде n е цел број и го покажува бројот на рефлексии. Во модерната кристалографија тој се содржи во индексите на рефлексивата, така што равенката изгледа вака:

$$2d_{h, k, l} \sin \vartheta = \chi$$

За да се одреди дифракцијата од повеќе различни рамнини се менува аголот ϑ . Кај методата на прав ова се постигнува со правење на препарати што се состојат од голем број на сосема мали кристали кои се најразлично ориентирани. Вака направениот препарат се ротира. Од големиот број на зрна на кои паѓа снап од X-зраци еден дел од нив е така ориентиран што некоја рамнина од кристалната решетката, со упадниот снап, зафаќа таков агол кој ја задоволува Браговата равенка. Добиените дијаграми на прав се користат за идентификација на кристалната материја. Секоја кристална материја има свој потполно карактеристичен дијаграм на прав, бидејќи аголот θ зависи од димензиите на елементарната ќелија, а интензитетот од

положбата и видот на атомите, две кристални структури не можат да дадат исти рендгенски дијаграми. Оваа метода наоѓа голема примена во минералологијата, бидејќи е единствен метод што овозможува директно одредување на минералниот состав на карпата. Предноста на оваа метода се состои во единствената експериментална постапка. [12,13,14,15]. Рендгенско дифракционата метода може да биде квалитативна, квантитативна и структурна.

Рендгенска квалитативна анализа

Врши идентификацијата на кристалните фази врз основа на вредностите на меѓурамнинските растојанија d и интензитетот на рефлексивната I . Овие две величини се одредуваат од дијаграмот на прав на испитуваниот минерал. Бидејќи вредностите на меѓурамнинските растојанија зависат од параметрите a , b , c , α , β , γ , а интензитетот од положбата и видот на атомите во кристалната решетка, две различни супстанции не можат да дадат исти рендгенски дијаграм.

Рендгенска квантитативна анализа

Се врши одредување на концентрацијата на некоја компонента во смесата врз основа на интензитетот на рефлексивната одреден од дијаграмот на прав. Интензитетот на одбраната рефлексивна на една компонента е пропорционален на волуменското присуство на таа компонента во смесата. Постојат две методи кои се користат кај квантитативната рендгенска анализа:

1. метод на внатрешен;
2. метод на надворешен стандард.

1. Концентрацијата на некоја компонента се одредува преку односот на интензитетот на една рефлексивна на таа компонента во смесата и истата рефлексивна кога компонентата е чиста.

2. Кај оваа метода на смесата се додава точно одредена количина на нова компонента т.н. стандардна компонента. Концентрацијата на некоја компонента во смесата се одредува преку односот помеѓу интензитетот на една рефлексивна на таа компонента и одбраната рефлексивна на стандардната компонента.

Рендгенска структурна анализа

Процесот на одредување на кристална структура опфаќа:

- Собирање на експериментални податоци;
- Решавање на фазни односи помеѓу расеаните рендгенски зраци т.н. фазен проблем и одредување на приближната структура;
- Уточнување на структурата.

Уточнување на приближната структура се врши со методата на најмали квадрати.

Со рендгенската структурна анализа се одредува положбата на сите атоми во единичната ќелија, се добиваат информации за големината на атомите како и за начинот на кој тие меѓусебно се поврзани.

Методата на рендгенска дифракција се користи за:

- идентификација на монофазни и повеќефазни кристални соединенија,
- одредување на кристалната структура на идентификувани материјали;
- одредување на степенот на кристалност во делумно аморфни материјали;
- одредување на параметрите на елементарната ќелија;
- квантитативно одредување на присутноста на некоја фаза врз основа на односот на пиковите;
- анализа на фазните трансформации и пресметка на термичкото ширење во кристалната структура со користење на температурни комори;
- одредување на минералите на глина кои тешко се идентификуваат со било која друга метода;

Предности на методата

- брза идентификација на материјалите;
- едноставна подготовка на примерокот;
- релативно непосредна интерпретација на податоците.

Ограничувања на методата

- Примерокот мора да биде кристален, аморфните минерали не можат да се одредуваат со оваа метода.
- за најсигурна идентификација на присутните фази потребно е примерокот да биде или хомоген или еднофазен;
- пристап до кристалографската база на податоци со референтни стандардни фајлови за неоргански соединенија;
- потребна количина на материјал за анализа околу 10 gr;
- одредувањето на параметрите на елементарната ќелија кај неизометричните системи е покомплицирано;
- може да дојде до поклопување на пиковите;

Сите горе наведени методи можат да се искористат при испитувањата на:

- карпи, руди и преработени производи;
- почви и други природни површински материјали;
- руднички отпад и јаловина;
- индустриски производи и отпад;
- метали и легури;
- пепел и филтри со прашина;
- археолошки истражувања и класификација на артефактите, реставрација на скулптури, слики и други објекти на културно наследство.

Која од горе наведените методи ќе биде употребена зависи од целите кои се поставени при испитувањето и типот на примерокот.

2. ЗАКЛУЧОК

Врз основа на горе наведеното може да се заклучи дека за одредување на минералите, нивните структури или некои нивни својства постојат голем број на методи.

Која од овие методи ќе биде употребена зависи од типот на примерокот и целите кои се поставени при испитувањето (хемизам, структура или својства на минералите). Усовршувањето на овие методи е секојдневно со што можностите што тие ги нудат од ден на ден се сè поголеми. До пред неколку години беше голем проблем да се одредат величини на содржина на некои елементи во поедини минерали чии вредности се 10^{-4} од процентот, а денеска веќе се одредуваат вредности од 10^{-9} до 10^{-10} од процентот на некои светски институции одредуваат и далеку повеќе од овие броеви.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vaughan D.J. and Wogelius R.A. (eds.) (2000). Environmental Mineralogy, EMU Notes in Mineralogy, Vol. 2, 434 pp. European Mineralogical Union. [Extensive overview over the field of environmental mineralogy]
2. Skinner H.C.W. (2000) Minerals and human health. Environmental Mineralogy, EMU Notes in Mineralogy, Vol. 2, (eds. D.J. Vaughan and R.A. Wogelius), pp. 383–412. European Mineralogical Union. [Brief introduction to the mineralogy of the human body.]
3. Chiari G. (2000). Mineralogy and cultural heritage. Environmental Mineralogy, EMU Notes in Mineralogy, Vol. 2 (eds. D.J. Vaughan and R.A. Wogelius), pp. 351–382. European Mineralogical Union. [Introduction to the field of mineralogy and cultural heritage.]
4. Hall. Ewing, R. C., and L. Wang. 2002. Phosphates as nuclear waste forms. In Phosphates: Geochemical, geobiological and materials importance, ed. M. Kohn, J.

- Rakovan, and J. M. Hughes, 673–99. Reviews in mineralogy and geochemistry, vol. 48. Washington, DC: Mineralogical Society of America
5. Langmuir, D. 1997. Aqueous environmental chemistry. Upper Saddle River, NJ: Prentice
 6. M. Knoll, E Ruska Das electronenmikroskop. Zeitschrift fur Physic 78 (1932) 318-339
 7. M. Knoll Aufladepotential und secundäreemission electronenbestrahlter Körper, Zeitschrift technische physic 16 1(935) 467-475.
 8. M von Ardenne 1938 Das electronen –Rastermikroskop Teoretische Grundlagen. Zeitschrift fur Physic 108 (9-10),553-572.
 9. Reimer, L. (1998) Scanning electron microscopy : physics of image formation and microanalysis. Springer, 527 p.
 10. Goldstein, J. (2003) Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 689 p.
 11. Fitton, G., 1997, X-Ray fluorescence spectrometry, in Gill, R. (ed.), Modern Analytical Geochemistry: An Introduction to Quantitative Chemical Analysis for Earth, Environmental and Material Scientists: Addison Wesley Longman, UK.
 12. Bish, DL and Post, JE, editors. 1989. Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy, v. 20. Mineralogical Society of America.
 13. Cullity, B. D. 1978. Elements of X-ray diffraction. 2nd ed. Addison-Wesley, Reading, Mass.
 14. Klug, H. P., and L. E. Alexander. 1974. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2nd ed. Wiley, New York.
 15. Moore, D. M. and R. C. Reynolds, Jr. 1997. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd Ed. Oxford University Press, New York.