



УДК 543.422.8

## РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД, ПОЧВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

А.Г.Ревенко  
Институт земной коры СО РАН  
664033, Иркутск, Лермонтова, 128  
xray@crust.irk.ru

Поступила в редакцию 5 декабря 2001 г.

Приведены результаты рентгенофлуоресцентного определения содержаний 20 следовых элементов в 4 новых стандартных образцах: СКД-1 (кварцевый диорит), ССв-1 (святоносит), БИЛ-1 и БИЛ-2 (байкальские отложения). Исследованы взаимные влияния элементов (эффекты поглощения - избирательного возбуждения) для различных типов геологических образцов. Теоретически рассчитанные интенсивности аналитических линий определяемых элементов использованы при решении проблемы учёта этих эффектов. В большинстве случаев получено хорошее совпадение между аттестованными и определяемыми значениями концентраций элементов.

Обзоры современного состояния рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) представлены Калининым Б.Д. и др. [1], Потсом Р. Дж. и др. [2-4], Щалоки И. и др. [5], Ревенко А.Г. [6]. В них обсуждены достижения в создании аппаратуры: спектрометры с полным внешним отражением (ПВО), применение синхротронного излучения (СИ), капиллярной оптики и термоэлектрически охлаждаемых рентгеновских детекторов, рассмотрено совершенствование теоретических основ метода и возможности новых способов перевода измеренных интенсивностей аналитических линий в концентрации определяемых элементов. Основное внимание уделено применению РФА для определения содержаний элементов в геологических, биологических и экологи-

**Ревенко Анатолий Григорьевич – старший научный сотрудник Института земной коры СО РАН, доктор технических наук.**

**Область научных интересов: рентгенофизика, рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов.**

**Автор 206 опубликованных работ.**

ческих пробах. В настоящем сообщении представлен вариант применения рентгенофлуоресцентного метода анализа для определения неос-новных и следо-

вых элементов в новых геологических и экологических стандартных образцах сравнения. Точный количественный анализ таких образцов требует тщательного исследования взаимных влияний элементов. Эта проблема решалась нами с помощью расчёта теоретических интенсивностей  $K_{\alpha}$ -,  $L_{\alpha}$ -,  $L_{\beta}$ -линий определяемых элементов. Ранее взаимные влияния элементов оценивались с использованием теоретического моделирования для случая определения основных породообразующих элементов горных пород разнообразного типа и технологических материалов [7-14].



### Особенности расчёта интенсивностей флуоресценции

В настоящее время в практике РФА стало обычным применение теоретического подхода для исследования особенностей конкретных аналитических задач. В этом случае основным этапом является вычисление теоретических интенсивностей флуоресценции характеристического рентгеновского излучения определяемых элементов для группы проб, отражающих вариации химического состава исследуемого материала. Ввиду выполнения большого объёма вычислений для реализации такого подхода необходимо применение компьютеров. Одна из первых программ для этой цели была написана с участием автора в лаборатории рентгеноспектрального анализа Института прикладной физики Иркутского государственного университета [7, 8, 15-17].

При вычислении интенсивностей флуоресценции предполагалось, что первичное излучение рентгеновской трубки состояло из тормозной и характеристической компонент. Связанные с этим теоретические вопросы исследовались ранее в работах Н.Ф. Лосева, Г.В. Павлинского и В.П.Афонина [18-24]. Распределение тормозного первичного излучения соответствовало предложенному Крамерсом [25, 26]. В длинноволновой области рентгеновского спектра это распределение уточнялось введением поправки  $\alpha(\lambda)$  на рассеяние электронов в теле анода рентгеновской трубки и поглощение в нём выходящего излучения [27]. Рассматриваемая программа учитывала возможность проявления в анализируемом материале эффекта избирательного возбуждения [22]. С использованием этой программы выполнялся расчёт интенсивностей флуоресценции для элементов с малыми атомными номерами (Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe) [7-9]. Было получено удовлетворительное совпадение (для 70-х гг.) расчётных и экспериментально найденных интенсивностей (Ag-анод, 30 кВ, толщина Be-окна 100 мкм). Среднеквадратичные отклонения для интенсивностей  $AlK_{\alpha}$  - и  $SiK_{\alpha}$  - линий соответственно равнялись 3,6 и 3,8 %.

Успешное применение ЭВМ при решении различных вопросов РФА тесно связано с созданием математических моделей. Известно, что в реальном случае интенсивность рентгеновской флуоресценции сложным образом зависит от физико-химических характеристик излучателя. Однако если ввести ряд предположений, можно получить сравнительно простые формулы, позволяющие осуществлять вычисления в приемлемые сроки. Обычно при выводе формулы для интен-

сивности флуоресценции используются следующие допущения:

1. Анализируемый образец является однородным по отношению к первичному и вторичному излучению.

2. Поверхность образца плоская, исключается наличие шероховатостей поверхности.

3. Образец считается достаточно толстым, в нём отсутствуют "неработающие" участки, существенно искажающие прямоугольную форму излучателя [22].

4. Используются коллимированные параллельные пучки рентгеновского излучения.

5. Массовые коэффициенты ослабления рентгеновского излучения для всех элементов, составляющих образец, определяются с помощью поперечных сечений поглощения, т. е. вводится допущение:  $\mu_m = \tau_m$ , которое справедливо для большинства элементов при длинах волн  $\lambda > 1 \text{ \AA}$  и эффективных  $Z$  излучателя более 10.

6. Обычно вместо частичных массовых коэффициентов поглощения  $\tau_{mq}$  используются полные массовые коэффициенты поглощения  $\tau_m$ . Зависимость между этими величинами определяется следующим соотношением:

$$\tau_{mq} = r_q \tau_m \quad (1)$$

Здесь  $r_q$  характеризует относительное число ионизаций  $q$ -оболочки атомов рассматриваемого элемента. В частном случае для K-серии:

$$r_q = (S_K - 1) / S_K \quad (2)$$

где  $S_K$  - скачок поглощения K-уровня.

7. Очень часто используется предположение о том, что всё излучение K-серии влияющих элементов сосредоточено в  $K_{\alpha}$ -линии.

Перечисленные здесь допущения относятся к выводу исходной формулы и разработке алгоритма расчета.

Рассмотрим по порядку проблемы, связанные с указанными предположениями при расчёте интенсивностей флуоресценции, а также варианты практического преодоления трудностей, возникающих при нарушении перечисленных условий.

1-2. Гомогенизация анализируемого материала выполняется на стадии подготовки излучателя. Проблема теоретической оценки влияния крупности зёрен на интенсивность рентгеновской флуоресценции посвящено большое количество работ (см., например, обзоры [28, 29]). Не углубляясь в причины, отметим, что для большинства известных программ при теоретической оценке интенсивностей рентгеновской флуоресценции этот фактор по-прежнему не учитывается.



3. Эта проблема рассмотрена в монографии Н.Ф. Лосева [22]. В случаях, когда толщина работающего слоя образца сравнима с высотой кристалла анализатора, в формулу для расчёта интенсивности необходимо вводить дополнительные члены, позволяющие учесть особенности реальной геометрии эксперимента. Эта проблема оказывается существенной при теоретических оценках интенсивностей аналитических линий в коротковолновой области рентгеновского спектра ( $\lambda_1 < 0.5-0.6 E$ , где  $\lambda_1$  - длина волны аналитической линии) для наполнителей из элементов с очень малыми  $Z$ . Применительно к материалам, рассматриваемым в настоящей работе (горные породы, почвы и донные отложения:  $K_{\alpha}$ -линии элементов до Nb,  $\lambda_1 = 0.746 E$ ), влиянием этого фактора можно пренебречь.

4. В современных рентгеновских спектрометрах расстояние между фокусным пятном рентгеновской трубки и образцом очень мало и пучок первичного излучения оказывается расходящимся. Теоретический учёт этого фактора рассмотрен в работах [30-34].

5. Пренебрежение вкладом рассеяния в ослабление рентгеновского излучения будет приводить к завышенным значениям интенсивностей флуоресценции для наполнителей с малыми  $Z$  (анализ водных растворов, растительных материалов, угля и т.д.). Помимо этого первичное и флуоресцентное рентгеновское излучение, рассеянное атомами исследуемого образца, будет поглощаться атомами образца и вызывать дополнительную флуоресценцию излучения аналитических линий [9, 35-39].

6. Использование соотношений (1) и (2) предполагает постоянство величины  $\gamma_K$  в диапазонах между соседними краями поглощения конкретного элемента. Однако это предположение справедливо лишь при  $\lambda \approx \lambda_1$  (см., например, [26, с. 157]), так как в действительности зависимости частичных и полного массовых коэффициентов поглощения от длины волны рентгеновского излучения существенно отличаются. Уже на основании квантовой теории поглощения, разработанной Штоббе в 1930 г., получается, что если  $\lambda/\lambda_1 \approx 1$ , то поглощение происходит в основном в  $L_{II,III}$ -подуровнях, а при  $\lambda = 0.166\lambda_1$  подуровень  $L_I$  поглощает столько же, сколько подуровни  $L_{II}$  и  $L_{III}$ . Нами выполнена оценка погрешностей, вносимых в расчёт интенсивностей рентгеновской флуоресценции при использовании выражений (1) и (2) [9, 40]. Для этого применялись величины частичных и полных массовых коэффициентов поглощения, приведенные в работе Скофилда [41]. Такая оценка сделана для случая возбуждения флуоресцент-

ного рентгеновского излучения  $K$ -,  $L$ - и  $M$ -серий. Получено, что в случае  $K$ -серии ошибки из-за влияния исследуемого фактора сравнительно малы и не превышают для реальных условий возбуждения 2-3%. Характерно, что величина  $\gamma_K$  наиболее существенно изменяется вблизи  $K$ -края поглощения.

В случае расчёта интенсивностей рентгеновской флуоресценции для линий  $L$ - и  $M$ -серий использование некорректного соотношения (1) может привести к более значительным погрешностям. Наиболее существенно изменяется доля поглощения  $L_I$ -подуровнем. Так, величина  $\gamma_{L_I}$  между  $L_I$ - и  $K$ -краями поглощения в случае  $Zn$  изменялась в 3.9 раза, а  $\gamma_{L_{II}}$  и  $\gamma_{L_{III}}$  - примерно в 2 раза. Приведённые данные показывают, что использование постоянного в пределах между краями поглощения значения параметра  $\gamma_i$  будет приводить в большинстве случаев к завышенным расчётным величинам интенсивностей линий с  $L_{II}$ - и  $L_{III}$ -подуровней ( $\beta_1, \gamma_1$  с  $L_{II}$  и  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_2$  и др. с  $L_{III}$ ) и заниженным для линий с  $L_I$ -подуровня ( $\beta_3, \beta_4, \gamma_2, \gamma_3$  и др.). Аналогичные оценки выполнены нами также для  $M$ -серии. Получено, что даже в пределах сравнительно небольшого диапазона энергий поглощаемого излучения величина  $\gamma_i$  изменяется существенно (в 2-2.5 раза).

Таким образом, из приведённых данных очевидно, что при расчёте относительных интенсивностей флуоресценции отдельных линий  $L$ - и  $M$ -серий необходим учёт зависимости величины параметра  $\gamma_i$  от энергии возбуждающего излучения. Это также важно при расчёте интенсивностей флуоресценции для проб, в составе которых есть элементы со средними и высокими атомными номерами. Например, в полиметаллических рудах и продуктах их переработки обычно содержатся в значимых количествах  $Cu, Zn, Fe, Pb, W$  и  $Bi$ . Особенностью таких проб является необходимость учёта вклада эффекта избирательного возбуждения для аналитических линий  $K$ -серии излучением  $L$ -серии элементов с высокими атомными номерами. Полученные данные показали также, что относительные интенсивности флуоресценции отдельных линий в пределах  $L$ - или  $M$ -серии существенно зависят от спектрального состава возбуждающего излучения, которое определяется материалом анода, толщиной  $Be$ -окна и приложенным к рентгеновской трубке потенциалом.

7. Выполненная нами количественная оценка погрешности расчёта  $I^{rel}$ , возникающей вследствие предположения о том, что все излучение  $K$ -серии влияющих элементов сосредоточено в  $K_{\alpha}$ -линиях, показала возможность такого подхода.



Исключением являются случаи избирательного возбуждения излучения определяемого элемента только  $K_{\beta 1}$ -линией мешающего элемента с высоким содержанием его в пробах. Например, различие  $I^{rel}$ , рассчитанных с учётом и без учёта  $FeK_{\beta 1}$ -линии в пробах с большим содержанием Fe, составило 8 отн. % в случае расчёта  $I^{rel}$  для  $MnK_{\beta 1}$ -линии [9, 38, 42, 43].

В ходе работ по применению программы для расчёта интенсивностей рентгеновской флуоресценции выясняли влияние ошибок в величинах фундаментальных параметров, используемых при вычислении интенсивностей: массовых коэффициентов поглощения рентгеновского излучения, выходов флуоресценции, скачков поглощения, вероятностей перехода с испусканием определённых линий, спектрального распределения первичного излучения рентгеновских трубок [9, 38, 42-45]. С использованием указанной программы [16] исследовались взаимные влияния элементов в горных породах [7-9, 46-52], сталях и сплавах на Fe-основе [53-56], медных сплавах [54, 56-60], продуктах переработки Fe-руд [61], руд цветных металлов [62-66] и других материалах [67, 68].

#### Применение теории для оценки взаимных влияний элементов

Цель настоящей работы - оценить применение теоретических интенсивностей для вычисления взаимных влияний элементов при определении неосновных и следовых элементов в горных породах, почвах и отложениях. Теоретические интенсивности аналитических линий рассчитаны с использованием персонального компьютера и программы, разработанной Финкельштейном и Афониним [69]. Алгоритм, используемый в этой программе, предусматривал возможность учёта вклада эффектов избирательного возбуждения 2-го и 3-го порядков и дополнительной доли, связанной с вкладом рассеяния излучения на атомах анализируемого образца. Результаты теоретических вычислений вклада фото- и Оже-электронов в генерирование рентгеновской флуоресценции опубликованы Эбелем, Афониним, Павлинским и др. [70-74]. Отмечено, что величина вклада этого фактора пренебрежимо мала в большинстве реальных аналитических задач (от десятых долей процента до нескольких процентов). По этой причине в настоящей работе не учитывался вклад фото- и Оже-электронов в интенсивности флуоресценции аналитических линий.

Для вычисления относительных удельных интенсивностей ( $I^{rel,j}$ ) выбраны  $K_{\alpha}$ -линии элементов от Na до Nb и  $L_{\alpha 1}$ ,  $L_{\beta 1}$ -линии элементов от Ba до U:

$$I^{rel,j} = (I^{sample,j}/I^{ref,j}) \cdot (C^{ref,j}/C^{sample,j}), \quad (3)$$

где  $C^{sample,j}$  - концентрация элемента  $j$  в образце;  $C^{ref,j}$  - концентрация элемента  $j$  в стандарте сравнения. Стандартный образец (СО) эссекситового габбро СГД-1А использовался при вычислении относительных интенсивностей всех аналитических линий. Его химический состав представлен в работе [75].

Концентрации определяемых следовых элементов предполагались постоянными и равными 0,01 %. Предположим,  $I^{rel} > 1$  для данного образца. Например, относительная удельная интенсивность СО ДВГ для  $SrK_{\alpha}$  равна 1,785. Это означает, что при одинаковых концентрациях определяемого элемента ( $S_j$ ) относительная интенсивность его аналитической линии была бы в 1,785 раз больше, чем аналогичная величина для образца СГД-1А. Фактически величины  $I^{rel}$  отражают изменения в первую очередь величин массовых коэффициентов поглощения излучения исследуемого элемента. Были установлены пределы изменения относительных удельных интенсивностей исследуемых линий для горных пород разнообразного химического состава и происхождения. Оценка взаимных влияний элементов выполнена для изверженных, метаморфических, карбонатных и фосфатных горных пород, почв и донных отложений. Для целей практического применения необходимо знать типы горных пород, для которых изменение относительных удельных интенсивностей можно считать пренебрежимо малым.

В табл. 1 представлены относительные удельные интенсивности  $I^{rel}$  для некоторых СО (ультраосновные, основные, средние, кислые, метаморфические, карбонатные и фосфатные породы). Концентрации основных породообразующих элементов этих образцов представлены в табл. 2 [75-78]. Отметим, что  $I^{rel}$  слабо зависят от потенциала и материала анода рентгеновской трубки. Полученные данные показывают, что относительные интенсивности  $I^{rel}$  для некоторых линий изменяются весьма существенно в зависимости от типа горных пород: от 0,575 до 1,581 для линий в пределах диапазона длин волн от 1,75 до 3,0 Å ( $K_{\alpha}$ -линии Ti, V, Sr, Mn, Co и  $L_{\beta 1}$ -линия Ba); от 0,848 до 1,911 для линий в пределах диапазона длин волн от 0,7 до 1,74 Å ( $K_{\alpha}$ -линии элементов от Ni до Mo) и 0,904-1,800 для  $K_{\alpha}$ -линии хлора. В настоящей работе мы не будем обсуждать влияющие факторы и причины изменения  $I^{rel}$  для отдельных аналитических линий. Отметим только, что различие  $I^{rel}$  между близкими линиями будет небольшим, если между ними не будет краев поглощения



элементов с большими изменениями концентраций (более 1 % абс.). В исследуемом случае это наблюдается для линий в диапазоне между  $\text{CoK}_{\alpha}$ - и  $\text{VK}_{\alpha}$ - и  $\text{L}_{\gamma_1}$ -линии Ba (с длинноволновой стороны от

$\text{FeK}$ -края поглощения). Величины  $I^{rel}$  также близки для  $\text{ClK}_{\alpha}$ -,  $\text{SK}_{\alpha}$ - и  $\text{PK}_{\alpha}$ -линий (с длинноволновой стороны от краёв поглощения Ti и Ca).

Таблица 1

Относительные удельные интенсивности ( $I^{rel}$ )<sup>\*</sup> аналитических линий для СО горных пород различных типов (Rh-анод, 40 кВ,  $d_0 = 250$  мкм Be, образец сравнения СГД-1А)

Тип горной породы***	СО**	$\text{ClK}_{\alpha}$	$\text{VK}_{\alpha}$	$\text{BaL}_{\beta_1}$	$\text{CrK}_{\alpha}$	$\text{CoK}_{\alpha}$	$\text{NiK}_{\alpha}$	$\text{SrK}_{\alpha}$
I	DTS-1	0,946	1,405	1,396	1,459	1,443	1,414	1,422
	PCC-1	0,967	1,421	1,403	1,476	1,473	1,455	1,465
	МУ-1	0,954	1,371	1,357	1,418	1,359	1,245	1,242
	МУ-2	1,017	1,524	1,504	1,581	1,531	1,414	1,416
	МУ-3	1,024	1,098	1,098	1,091	1,019	0,881	0,869
	МУ-4	1,078	1,280	1,273	1,295	1,318	1,364	1,381
	ДВМ	1,015	1,313	1,304	1,333	1,276	1,162	1,154
II	BE-N	1,049	1,002	1,005	0,984	0,967	0,947	0,942
	СГД-1А	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
	AN-G	0,994	0,939	0,938	0,966	1,052	1,275	1,331
	МО-2	0,983	1,090	1,090	1,093	1,094	1,084	1,092
	МО-6	0,973	1,041	1,040	1,041	1,099	1,226	1,262
	BCR-1	0,973	1,113	1,110	1,099	1,069	1,006	1,005
	BHVO-1	0,970	1,040	1,041	1,025	1,019	1,001	1,005
	ДВБ	0,951	1,088	1,083	1,099	1,124	1,171	1,192
	SSv-1	0,948	0,993	0,991	0,997	1,044	1,197	1,210
	SKD-1	0,947	1,098	1,093	1,117	1,182	1,326	1,371
III	MB	0,959	1,048	1,043	1,071	1,123	1,237	1,272
	AGV-1	0,951	1,104	1,098	1,116	1,163	1,264	1,295
	ДВД	0,951	1,088	1,083	1,099	1,124	1,171	1,192
	ДВА	0,950	1,082	1,077	1,102	1,135	1,203	1,227
	T-1	0,933	1,132	1,124	1,156	1,218	1,347	1,390
	STM-1	0,937	1,166	1,155	1,203	1,273	1,427	1,478
IV	GS-N	0,930	1,095	1,087	1,116	1,206	1,424	1,489
	GR	0,928	1,099	1,091	1,122	1,209	1,410	1,427
	G-B	0,923	1,094	1,085	1,124	1,215	1,427	1,495
	ДВР	0,920	1,103	1,095	1,133	1,233	1,473	1,549
	ДВГ	0,917	1,173	1,160	1,217	1,350	1,674	1,785
	GH	0,903	1,111	1,100	1,151	1,288	1,640	1,758
	ДВТ	0,904	1,122	1,110	1,163	1,297	1,630	1,743
V	ССЛ-1	0,940	1,228	1,216	1,246	1,285	1,338	1,372
	SpS	0,847	1,199	1,182	1,247	1,429	1,911	2,088
VI	КН	1,800	0,671	0,681	0,683	0,742	0,964	0,989
	BCR32	1,325	0,575	0,583	0,587	0,643	0,848	0,874
	IPT18A	1,286	0,563	0,564	0,576	0,634	0,838	0,859

\*  $I^{rel}$  вычислены в соответствии с формулой (3).

\*\* концентрации представлены в табл.2

\*\*\*I - ультраосновные породы

IV - кислые породы

II - основные породы

V - метаморфические породы

III - средние породы

VI - карбонатные и фосфатные породы



Химический состав стандартных образцов различных типов руд, %

СО*	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T
СГД-1	2,82	7,0	14,88	46,40	1,01	2,96	10,97	1,71	0,17	11,66
DTS-1	0,015	49,59	0,19	40,41	0,002	0,001	0,17	0,005	0,12	8,68
PCC-1	0,03	43,43	0,675	41,71	0,002	0,007	0,52	0,01	0,12	8,25
МУ-1	0,105	37,12	1,84	45,54	0,036	0,044	1,26	0,107	0,183	11,58
МУ-2	0,048	42,40	0,32	35,07	0,027	0,025	0,22	0,056	0,176	10,06
МУ-3	2,14	12,70	14,24	37,95	0,032	0,382	11,04	1,91	0,144	18,26
МУ-4	0,087	26,96	2,66	37,66	0,216	0,412	6,42	0,97	0,111	7,57
ДВМ	0,18	30,0	4,55	39,2	0,10	0,105	4,50	0,80	0,17	12,55
ВЕ-N	3,18	13,15	10,07	38,20	1,05	1,39	13,87	2,61	0,20	12,84
BR	3,05	13,28	10,20	38,20	1,04	1,40	13,80	2,60	0,20	12,88
AN-G	1,63	1,80	29,80	46,30	0,01	0,13	15,90	0,22	0,04	3,36
BM	4,65	7,47	16,25	49,51	0,106	0,20	6,47	1,14	0,14	9,68
МО-2	3,74	6,56	16,53	49,15	0,40	0,98	8,87	1,65	0,164	11,07
МО-6	4,04	2,10	22,78	51,77	0,14	0,76	10,06	1,87	0,076	6,26
BCR-1	3,27	3,48	13,64	54,11	0,36	1,69	6,95	2,24	0,18	13,41
BHVO-1	2,26	7,23	13,80	49,94	0,273	0,52	11,40	2,71	0,0168	12,23
DVB	3,68	4,05	16,5	57,0	0,37	2,10	6,55	1,11	0,15	8,6
SSv	4,51	1,25	16,68	57,86	0,39	4,77	6,94	0,78	0,14	5,41
SKD	3,57	3,05	16,56	60,45	0,17	2,98	4,84	0,86	0,086	5,55
MB	3,39	2,84	16,58	58,28	0,223	4,76	5,56	0,60	0,125	6,51
AGV-1	4,26	1,53	17,15	58,84	0,49	2,92	4,94	1,05	0,09	6,77
DVD	2,99	2,13	15,7	63,4	0,16	2,37	4,77	0,77	0,19	6,75
DVA	3,22	3,15	18,1	57,4	0,155	0,84	8,00	0,70	0,17	7,86
T-1	4,39	1,89	16,69	62,70	0,14	1,24	5,08	0,58	0,10	5,90
STM-1	8,94	0,101	18,39	59,64	0,158	4,28	1,09	0,135	0,22	5,22
GS-N	3,77	2,30	14,67	65,80	0,28	4,63	2,50	0,68	0,056	3,75
GR	3,80	2,40	14,75	65,90	0,28	4,50	2,50	0,65	0,06	4,05
G-B	3,65	1,38	16,25	66,89	0,14	2,9	4,18	0,35	0,11	3,89
DVR	3,52	0,71	15,9	68,5	0,07	3,62	2,90	0,39	0,055	3,32
DVG	3,81	0,07	15,3	70,8	0,055	3,32	0,76	0,012	0,08	2,00
GH	3,85	0,03	12,50	75,80	0,01	4,76	0,69	0,08	0,05	1,34
DVT	3,83	0,04	12,4	75,7	0,006	4,68	0,45	0,074	0,014	1,71
SSL-1	0,08	2,52	16,71	63,40	0,03	3,56	0,09	1,01	0,13	7,60
SpS	0,044	0,0007	0,248	99,32	-	0,058	0,029	0,035	-	0,037
KH	-	0,74	2,39	8,60	0,121	0,41	47,8	0,13	0,088	0,92
BCR32	0,81	0,40	0,55	2,09	32,98	0,08	51,76	0,032	0,003	0,23
IPT18A	0,14	1,65	0,30	1,16	35,70	0,13	52,75	-	-	0,2

\* По данным, опубликованным в [75-77].

В свою очередь данные, приведенные в табл. 1, показывают, что в некоторых случаях величины  $I^{Fe}$  оказываются близкими для образцов различных типов. Например, для CrK<sub>α</sub>-линии величины  $I^{Fe}$  изменялись от 1,091 до 1,099 для следующих СО: МУ-3 (горнблендит), BCR-1 и ДВБ (ба-

зальты). ДВД (горнблендитовый дацит). Аналогично для CrK<sub>α</sub>-линии величины  $I^{Fe}$  изменяются в пределах от 0,940 до 0,954 для DTS-1 (дунита), МУ-1 (перидотита), ДВБ (базальта), ДВА и AGV-1 (андезитов) и ДВД (горнблендитового дацита).

Однако встречаются и другие случаи. Дополни-



тельные оценки, выполненные для СО гранитов, показали, что относительные удельные интенсивности  $I^{rel}$  для SrK $_{\alpha}$ -линии изменяются от 1.47 (GS-N, GR, GB) до 1.72 (GH, ДВГ). Подобные оценки для базальтов обнаруживают, что  $I^{rel}$  для NiK $_{\alpha}$ -линии изменяются от 0.95 (BR, BE-N) до 1.20 (ДВБ, BM). Полученные результаты доказывают важность и необходимость введения поправок на взаимные влияния элементов при рентгенофлуоресцентном определении небольших содержаний элементов в горных породах разнообразного типа. Аналитик, выполняющий подобные вычисления на предварительной стадии анализа, может сэкономить время в процессе обработки результатов измерения. Этот подход использован нами при разработке методики рентгенофлуоресцентного определения содержаний следовых элементов в ходе анализа новых СО на стадии их сертификации.

### Экспериментальная часть

В настоящей работе использован сканирующий рентгенофлуоресцентный спектрометр VRA-30, состыкованный с ПЭВМ РС 486. Для возбуждения спектра применяли рентгеновские трубки с анодами из Cr (P, S, Cl) и Rh (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb, Th, U). Количественное определение содержаний всех исследуемых

элементов выполнялось при оптимальных условиях измерения. Насыпка порошковых образцов использована при определении Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb, Th, U. С этой целью 3-5 г порошка помещали в специальную кювету с дном из кальки. Этого количества достаточно для измерения интенсивностей аналитических линий с длинами волн больше, чем длина волны MoK $_{\alpha}$ -линии в случае горных пород (внутренний диаметр кювет 28 мм). Для измерения других элементов использованы прессованные таблетки (образцы помещались в вакуумную камеру спектрометра). Таким образом, с помощью РФА определяли содержания 20 следовых элементов. Разработанная методика обеспечивала следующие пределы обнаружения отдельных элементов (ppm): P, S, Cl, K, Mn (8-10); Ti, Zn, Nb, Mo (3); V (5); Cr, Zr (4); Co (5-7); Ni (2-4); Rb, Sr (2); Y (3-4); Ba (20-25); Pb, Th (5-9). Время измерения было выбрано равным 30-60 с.

Условия измерений, использованные в работе, суммированы в табл.3. Экспериментальные интенсивности аналитических линий исправляли на фон и спектральные наложения для получения "истинных" интенсивностей линий с помощью программного обеспечения, алгоритмы для которого описаны в работах [9, 79].

Таблица 3

Аналитические условия измерений

Элементы	Анод	Потенциал, кВ	Сила тока, мА	Кристалл анализатор	Время измерения, с	Детектор*	Образец
P, K	Cr	30	60	PE	40	F	Таблетки
S, Cl	Cr	30	60	PE	60	F	Таблетки
Ti	Rh	40	25	LiF(200)	40	F	Таблетки
V	Rh	40	25	LiF(220)	40	F	Таблетки
Cr, Mn	Rh	30	35	LiF(200)	40	F	Таблетки
Co	Rh	30	35	LiF(220)	40	F	Таблетки
Ni	Rh	30	35	LiF(200)	30	F	Порошок
Zn	Rh	30	35	LiF(200)	40	F	Порошок
Rb, Sr, Y	Rh	50	20	LiF(200)	30	S	Порошок
Zr, Nb	Rh	50	20	LiF(200)	30	S	Порошок
Mo	Rh	50	20	LiF(200)	30	S	Порошок
Ba	Rh	40	25	LiF(200)	40	F	Таблетки
Pb, Th	Rh	50	30	LiF(200)	40	S	Порошок

\* F - проточный пропорциональный детектор.

S - сцинтилляционный детектор.

Проблема фона предварительно детально исследована в работах Ревенко, Афонина, Павлинского, Борходоеван др. [80-88]. Для определения величины фона в случае использования многоканальных спектрометров с фиксированными каналами предложены специальные методики [7, 9, 82, 86].

В настоящей работе исследовали характер изменения интенсивностей фона  $I_{\phi}$  для спектрометра VRA-30 вблизи каждой из аналитических линий. В некоторых случаях потребовалось измерение интенсивности фона с коротковолновой и длинноволновой сторон от аналитической ли-



нии (Ti, V, Cr, Co, Ba). Интенсивности фона для  $YK_{\alpha_1}$ -,  $SrK_{\alpha_1}$ -,  $RbK_{\alpha_1}$ -,  $ZnK_{\alpha_1}$ -,  $NiK_{\alpha_1}$ -,  $PbL_{\alpha_1}$ -,  $ThL_{\alpha_1}$ -аналитических линий определяли по величине  $I_{\phi}$ , измеренной для угловой позиции  $2\theta = 28.8^\circ$  (кристалл LiF (200)). Интенсивности фона для  $NbK_{\alpha_1}$ - и  $ZrK_{\alpha_1}$ -линий определяли с использованием величин  $I_{\phi}$ , измеренных с коротковолновой стороны от угловых позиций каждой аналитической линии ( $2\theta = 20.9^\circ$  и  $21.9^\circ$  для Nb и Zr соответственно). Это обусловлено тем, что со стороны больших углов от угловой позиции некогерентно рассеянного излучения  $RhK_{\alpha_1}$ -линии отмечен нелинейный характер зависимости интенсивности  $I_{\phi}$  от длины волны. Здесь необходимо также отметить, что величина коэффициента  $K$  в соотношениях типа

$$I_{\phi} = KI_{\phi_1} \quad (4)$$

для некоторых аналитических линий в коротковолновой области рентгеновского спектра зависит (хотя и незначительно) от химического состава образцов и, кроме того, может изменяться со временем. Поэтому, хотя с экономических соображений использование одной угловой позиции для определения интенсивности фона для нескольких аналитических линий является предпочтительным, такой подход должен применяться с осторожностью.

При определении ванадия и бария принимали во внимание наложение  $TiK_{\alpha_1}$ -линии ( $VK_{\alpha_1}$  -  $38.46^\circ$ ,  $VK_{\alpha_2}$  -  $38.5^\circ$ ,  $TiK_{\alpha_2}$  -  $38.62^\circ$ ,  $BaL_{\alpha_2}$  -  $39.62^\circ$ ). При определении бария с использованием  $L_{\alpha_2}$ -линии существенно наложение  $Ce$  ( $CeL_{\alpha_1}$  -  $39.49^\circ$ ,  $CeL_{\alpha_2}$  -  $39.66^\circ$ ). Острота этой ситуации снижается вследствие того, что содержание  $Ce$  в горных породах обычно мало (менее 0.02 %). При определении  $Co$  требовался учёт влияния наложения длинноволнового хвоста  $FeK_{\alpha_1}$ -линии ( $CoK_{\alpha_1}$  -  $77.83^\circ$ ,  $FeK_{\alpha_1}$  -  $76.18^\circ$ ). Определение  $Pb$  выполнено с использованием  $L_{\alpha_1}$ -линии, так как интенсивная  $K_{\alpha_1}$ -линия  $As$  налагается на  $L_{\alpha_1}$ -линию  $Pb$ . Известно, что даже при равных содержаниях  $Pb$  и  $As$  интенсивность  $AsK_{\alpha_1}$ -линии будет превышать интенсивность  $PbL_{\alpha_1}$ -линии примерно в 3 раза [9, 89]. Кроме этого, положение осложняется тем, что в горных породах содержание  $As$  очень часто существенно превышает содержание  $Pb$ . Например, в граните ДВГ - в 6.6 раза, в иле ООКО302 (СГХ-5) - в 30 раз, отложении ООКО201 (СГХМ-4) - в 80 раз. При определении  $Zr$  и  $Nb$  должно приниматься во внимание наложение  $K_{\alpha_1}$ -линий  $Rb$ ,  $Sr$  и  $Y$  соответственно. Как это отмечалось ранее в работе Germaine и Briand [90], вклад эффекта наложения  $YK_{\alpha_1}$ -линии в интенсивность  $NbK_{\alpha_1}$ -линии был пренебрежимо мал.

Коэффициенты в уравнениях для нахождения

концентраций тщательно определялись для каждого элемента с помощью специального программного обеспечения [79] и большого набора СО. Выбранное время измерения для определения интенсивностей аналитических линий и фона было одинаковым, но варьировалось для каждого элемента в зависимости от эффективности возбуждения и диапазона концентраций.

Поправки на различие в поглощении и вклад эффекта избирательного возбуждения вводились одним из следующих способов: 1) внешнего стандарта (для градуировки применяли стандартные образцы, химический состав которых подобен исследуемым образцам); 2) стандарт-фон; 3) применяли рассчитанные теоретически для каждого исследуемого образца поправочные факторы (химический состав каждого из этих образцов предполагался известным).

При определении  $Ni$ ,  $Zn$ ,  $Rb$ ,  $Sr$ ,  $Y$ ,  $Zr$ ,  $Nb$ ,  $Pb$  и  $Th$  использовали способ стандарта фона (способ 2). Широкие вариации концентраций  $Fe$  и, иногда,  $CaO$  не позволяли использовать интенсивности рассеянного излучения характеристических линий анодов рентгеновских трубок (как, например,  $RhK_{\alpha_1}$ ) при определении содержаний  $P$ ,  $S$ ,  $Cl$ ,  $K$ ,  $Ti$ ,  $V$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Co$  и  $Ba$ . Следовательно, для этих элементов предпочтительнее использовать способ внешнего стандарта. Для калибровки методики в этом случае выбирались СО в соответствии с результатами наших теоретических вычислений интенсивностей аналитических линий (способ 1). В результаты определения содержаний этих элементов вводились поправки на взаимные влияния элементов, если это требовалось (способ 3; поправки вычислялись для каждого из образцов с использованием данных об их химическом составе). В монографии [9] такой подход рассмотрен более детально. Полученные нами ранее результаты определения содержаний некоторых элементов в новых СО почв, железо-марганцевых конкреций и золы угля опубликованы в работах [68, 91, 92].

## Результаты

Мы оценили воспроизводимость результатов анализа при повторном определении концентраций  $Nb$ ,  $Zr$ ,  $Y$ ,  $Sr$  и  $Rb$ . Использовали 5 образцов, в каждом из которых определяли концентрации исследуемого элемента шесть раз. Диапазоны изменения концентраций в этих образцах, ppm: 7-380 для  $Nb$ , 50-690 для  $Zr$ , 5-130 для  $Y$ , 6-40 для  $Sr$ , 1-1200 для  $Rb$ . Обработка полученных данных показала следующее. Значения относительных стандартных отклонений  $S_r$  в основном зависели от уровня определяемых концентраций и прак-



тически не зависели от исследуемого элемента. Например, в пределах диапазонов концентраций от 1 до 10 ppm  $S_r$  равнялось 22 %, в пределах от 12 до 20 ppm  $S_r$  было 11,4 %, от 30 до 80 ppm - 5 %, от 100 до 1200 ppm - 3 %. Кроме того, для последнего диапазона определяемых концентраций малые вариации величины  $S_r$  (от 2,7 до 3,1 %) характерны для индивидуальных наборов определения содержания всех элементов. С использованием разработанной методики мы проанализировали несколько тысяч образцов горных пород (гранитов, амфиболитов, базальтов, диабазов, известняков, фосфоритов, сланцев, почв, отложений и других).

Следующие стандартные образцы были проанализированы методами, разработанными в нашей лаборатории в ходе межлабораторных экспериментов по их аттестации: СКД-1 (кварцевый диорит) и ССв-1 (святоносит), БИЛ-1 и БИЛ-2 (байкальские отложения), ЗУК-1 и ЗУА-1 (золы каменного угля) [92], КВ-1 (кварц), АМФ-1 (амфиболит), МИ-1 (микроклин), и т.д. Рассмотрим в качестве примера более подробно вариант выбора стандартных образцов для калибровки аналитической процедуры при анализе образцов БИЛ-1 и БИЛ-2.

В табл. 4 представлены диапазоны изменения содержания основных и микроэлементов для доступных российских СО почв и донных отложений. Использовались следующие СО почв: ООКО151 (СП-3, светло-каштановая), ООКО152 (СП-1) и СЧТ-1 (чернозём), ООКО153 (СП-2) и СДПС-1 (дерново-подзолистые), СКР-1 (краснозем), ССК-1 (серозем). В скобках приведены наименования СО из работы [75]. Наиболее значимые вариации концентраций наблюдаются для Si, Al, Ca и Fe.

Четыре образца - ООКО201-ООКО204 (СГХМ-1-СГХМ-4) - континентальные отложения. Среди них ООКО202 (СГХМ-1) и ООКО203 (СГХМ-2) - фоновые, ООКО201 (СГХМ-4) и ООКО204 (СГХМ-3) - аномальные отложения. Три образца СО - речные отложения: ООКО301 (СГХ-3, терригенный фоновый ил), ООКО302 (СГХ-5, аномальный ил) и ООКО303 (СГХ-1, карбонатный фоновый ил). Таким образом, удалось охватить сравнительно широкий диапазон содержания для ряда элементов, несмотря на ограниченный набор стандартных образцов. Для континентальных отложений диапазоны изменения концентраций основных элементов составили: %:  $SiO_2$  (25,0-70,5), CaO (0,4-17,8),  $Al_2O_3$  (5-16,8), MgO (0,5-11,7),  $Fe_2O_3$  (4,6-10,6). Из представленных в [76] зарубежных СО отложений (кроме российских, дополнительно 32 образца) выделим GSD-10 (88,89 %  $SiO_2$ , 2,84 %  $Al_2O_3$ ), SARM51 (33,8 %  $SiO_2$ , 18,4 %  $Fe_2O_3$ , 0,22 % Zn, 0,52 % Pb), SARM46 (28,16 %  $Fe_2O_3$ ,

0,59 % Cu, 1,3 % Pb) и NBS1645 (16,16 %  $Fe_2O_3$ , 2,96 % Cr, 0,172 % Zn).

Таблица 4

Диапазоны изменения содержания основных и микроэлементов в СО отложений и почв, ppm

Элемент	Почвы	Континентальные отложения	Морские отложения
$Na_2O^*$	0,15-2,6	0,5-2,3	1,8-4,5
$MgO^*$	0,13-3,8	0,5-11,7	2,2-4,7
$Al_2O_3^*$	8,8-39,5	5,0-16,8	3,5-16,1
$SiO_2^*$	41,1-91,5	25,0-70,5	11,8-59,4
$P_2O_5^*$	0,03-0,21	0,1-1,82	0,1-1,6
$S^*$	0,01-0,07	0,02-0,43	0,1-0,3
$K_2O^*$	0,98-3,2	1,1-3,6	0,5-2,8
$CaO^*$	0,17-11,5	0,4-17,8	2,7-39,4
$TiO_2^*$	0,38-1,6	0,2-1,0	0,3-2,3
$MnO^*$	0,05-0,13	0,07-0,5	0,2-35,2
$Fe_2O_3^*$	1,0-8,6	4,6-10,6	2,4-24,9
Sc	2-15	8-20	9-25
V	14-200	60-180	58-500
Cr	25-180	66-280	15-240
Co	2-32	9-30	11-4700
Ni	10-94	19-72	35-13700
Cu	9-340	37-260	33-10000
Zn	10-460	50-390	90-1200
Ga	5-33	9-17	6-20
Rb	32-144	40-190	13-90
Sr	39-330	130-300	290-1400
Y	13-39	16-40	-
Zr	81-540	70-230	80-610
Nb	9-22	7-17	10-80
Mo	1-2	15-29	3-510
Sn	1,1-5	3,7-400	-
Ba	270-5000	350-910	1100-3300
La	10-55	32-260	14-150
Ce	-	60-80	80-210
Pb	8-670	16-200	24-100

\* - Содержание в %.

Девять использованных образцов являются СО морских отложений: ООРЕ101 (СДО-1, терригенная глина), ООРЕ201 (СДО-2, вулканический терригенный ил), ООРЕ401 (СДО-3, известковый ил), ООРЕ601, ООРЕ602 и ООРЕ603 (СДО-4, СДО-5, СДО-6, железомарганцевые конкреции), ООРЕ604 (СДО-7, рудная корка), ООРЕ402 (СДО-8, кремнистый ил), ООРЕ-501 (СДО-9, красная глубоководная глина). Ясно, что этот набор СО не охватывает всего многообразия морских типов отложений. Тем не менее концентрации большинства элемен-



тов в СО морских отложений BCSS-1, PACS-1, MAG-1 и MESS-1 не выходят за пределы диапазонов, представленных в табл. 4. Видно существенное различие в концентрациях Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ba и Pb для образцов железомарганцевых конкреций и образцов ила и глин.

Рентгенофлуоресцентные определения содержания многих микроэлементов, перечисленных в табл. 4, можно выполнять без предварительного обогащения. Исключение составляют Sc, Sn, Co,

Mo, Cu и La в некоторых типах почв и отложений, так как предел обнаружения имеющегося в нашем распоряжении рентгеновского спектрометра VRA-30 не достаточен для надёжного определения содержаний этих элементов.

Была сделана теоретическая оценка влияния химического состава почв и отложений на интенсивности флуоресценции ряда аналитических линий. В табл. 5 приведена часть из полученных результатов.

Таблица 5

Относительные удельные интенсивности ( $I^{rel}$ )<sup>\*</sup> аналитических линий для СО почв и отложений (Rh-анод, 40 кВ,  $d_0 = 250$  мкм Be, образец сравнения СГД-1А)

СО**	Тип	CrK $\alpha$	BaL $\beta_1$	CrK $\alpha$	CoK $\alpha$	NiK $\alpha$	SrK $\alpha$
ООКО301	Терригенный фоновый ил	0,954	1,269	1,299	1,318	1,319	1,344
ООКО302	Аномальный ил	0,977	1,151	1,186	1,301	1,594	1,683
ООКО303	Фоновый ил	1,092	1,169	1,197	1,243	1,368	1,403
ООКО201	Аномальные отложения	0,934	1,233	1,276	1,353	1,499	1,559
ООКО202	Фоновые отложения	1,077	1,162	1,188	1,211	1,248	1,266
ООКО203	Фоновые отложения	1,025	1,321	1,356	1,413	1,502	1,545
ООКО204	Аномальные отложения	1,253	1,047	1,064	1,049	1,056	1,056
ООРЕ101	Терригенная глина	1,068	1,054	1,060	1,064	1,167	1,189
ООРЕ201	Терригенный ил	1,026	1,089	1,074	1,057	1,034	1,035
ООРЕ401	Известковый ил	1,620	0,758	0,761	0,818	1,026	1,046
ООРЕ402	Кремнистый ил	0,977	1,064	1,087	1,144	1,307	1,349
ООРЕ501	Красная глина	1,009	1,233	1,239	1,174	1,190	1,197
ООРЕ601	Fe-Mn конкреция	1,215	1,561	1,277	0,558	0,574	0,531
ООРЕ602	Fe-Mn конкреция	1,218	1,557	1,242	0,525	0,602	0,553
ООРЕ603	Fe-Mn конкреция	1,214	1,571	1,317	0,594	0,548	0,509
ООРЕ604	Рудная корка	1,158	1,393	1,223	0,648	0,604	0,567
ООКО151	Светло-каштановая почва	0,956	1,170	1,202	1,280	1,447	1,503
ООКО152	Чернозём	0,952	1,211	1,247	1,346	1,565	1,639
ООКО153	Дерново-подзолистая почва	0,903	1,165	1,199	1,310	1,573	1,661
СДПС-1	Дерново-подзолистая почва	0,869	1,171	1,142	1,383	1,781	1,920
СЧТ-1	Чернозём	0,947	1,199	1,235	1,339	1,577	1,657
ССК-1	Серозем	1,038	1,019	1,028	1,085	1,262	1,300
СКР-1	Краснозем	0,973	1,352	1,368	1,400	1,418	1,449
MAG-1	Морские отложения	0,991	1,156	1,173	1,210	1,304	1,329
JLk-1	Озёрные отложения	0,983	1,279	1,318	1,358	1,429	1,469
JSd-1	Речные отложения	0,931	1,149	1,185	1,262	1,421	1,476
JSd-2	Речные отложения	0,959	1,218	1,252	1,235	1,167	1,175
JSd-3	Отложения	0,915	1,213	1,261	1,353	1,543	1,615
GSD-10	Отложения	0,896	1,240	1,301	1,409	1,624	1,708
NBS1645	Речные отложения	1,063	1,303	1,316	1,105	0,971	0,948
SARM46	Речные отложения	1,091	1,510	1,531	1,195	0,811	0,703
БИЛ-1	Байкальские отложения	0,980	1,242	1,270	1,300	1,383	1,418
БИЛ-2	Байкальские отложения	0,961	1,075	1,099	1,161	1,327	1,373

\*  $I^{rel}$  вычислены в соответствии с формулой (3).

\*\* По данным, опубликованным в [75, 76, 78].



Видно, что изменения  $I^{rel}$  довольно существенны, даже если используется ограниченный набор СО: например, от 1,02 до 1,44 для  $BaL_{\gamma_1}$ -линии без СО ООРЕ401 и от 1,344 до 1,78 для  $NiK_{\gamma}$ -линии без учёта СО ООРЕ601-ООРЕ604. Часть стандартных образцов, имеющих небольшие расхождения по величине  $I^{rel}$  для линий в пределах длин волн  $\lambda > \lambda_K^{rel}$  (ООКО151, ООКО152, ООКО153, СДПС-1, ССК-1, СЧТ-1), обнаруживают очень большие расхождения для  $NiK_{\gamma}$ - и  $SrK_{\gamma}$ -линий. Кроме того, интересно отметить, что для некоторых образцов почв можно найти СО горных пород со значениями  $I^{rel}$ , близкими по значению  $I^{rel}$  ряда аналитических линий для почв и отложений. Примерами этого случая являются СО ССЛ-1 и ООКО151, ДВТ и ООКО153 и др. Эта особенность позволяет использовать СО других типов горных пород для калибровки методик рентгенофлуоресцентного определения содержаний отдельных элементов в почвах и отложениях.

Отметим значительное отличие значений  $I^{rel}$  большинства исследованных аналитических линий для железо-марганцевых конкреций. СО известкового ила ООРЕ401 слегка отличается по химическому составу от набора СО отложений для аналитических линий с длинами волн больше длины волны края поглощения Fe. Кроме того,  $I^{rel}$  сильно изменяется (в 3 раза) при переходе от  $SrK_{\gamma}$ -к  $CoK_{\gamma}$ -линии для конкреций. Это изменение обусловлено влиянием K-краёв поглощения Mn и Fe (содержание MnO составляет 20-35,2%, а  $Fe_2O_3$  – 9,3-24,9%). По этой причине СО конкреций не использовались для калибровки методик, предназначенных для проведения анализа образцов БИЛ-1 и БИЛ-2. На стадии разработки РФ методики для каждого отдельного типа образцов данные по значениям  $I^{rel}$  позволяют выбрать необходимые стандарты как с близкими значениями  $I^{rel}$ , если планируется использовать способ внешнего стандарта, так и со значительно отличающимися значениями  $I^{rel}$  для надёжного определения коэффициентов влияния в уравнениях связи.

В табл. 5 для сравнения представлены значения  $I^{rel}$  для некоторых зарубежных СО (MAG-1 – морской ил; GSD-10 – отложения, NBS1645, JLk-1 – озёрные отложения; NBS1645, SARM46, JSd-1, JSd-2 и JSd-3 – речные отложения). Из приведённых данных видно, что  $I^{rel}$  для отдельных СО, например для MAG-1, JLk-1, JSd-1, JSd-2 и JSd-3, близки по значениям  $I^{rel}$  соответствующих российских СО отложений. СО NBS1645, SARM46 отличаются высоким содержанием  $Fe_2O_3$  (16,16 и 28,16%). Для SARM46 аномальны также содер-

жания Cu (0,59%) и Pb (1,3%).

Данные, полученные нами для исследуемых образцов СО в рамках межлабораторной аналитической программы, представлены в табл. 6-7. Аттестованные значения концентраций для определяемых элементов можно найти в работах [76-78]. Разработчики СО не смогли аттестовать содержание Cl в этих образцах из-за небольшого количества определений. Мы отмечаем хорошее совпадение, обычно получаемое между анализируемыми и аттестованными значениями (относительные погрешности составляли менее 10-20%). Наилучшее совпадение для результатов, полученных рентгенофлуоресцентным методом, наблюдалось при определении  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$ , V, Co, Ni, Rb, Ba и Pb. Однако существует несколько исключений, которые следует отметить. Например, значительные расхождения наблюдались при определении Ni, Rb, Sr в СКД-1; Cr, S, Sr в ССв-1;  $P_2O_5$ , S,  $TiO_2$ , MnO, Y в БИЛ-1. В табл. 6-7 представлены данные, полученные экспериментально при аттестации стандартных образцов СКД-1, ССв-1, БИЛ-1 и БИЛ-2 (на стадии межлабораторной аналитической программы). Отклонения для некоторых элементов, возможно, были вызваны влиянием крупности частиц, так как образцы не сплавлялись. Другой серьёзной причиной могли быть случайные ошибки, внесённые аналитиками лаборатории.

Таблица 6

Сравнение результатов РФА и аттестованных содержаний элементов (Ат.) для новых стандартных образцов горных пород, ppm

Элемент	СКД-1		ССв-1	
	Ат.	РФА	Ат.	РФА
$P_2O_5$	1700	1690±90	3900	3900±200
S	(130)*	100±15	(167)*	104±5
Cl	(110)*	97±14	-	76±20
$TiO_2$	8600	8800±390	7800	8600±140
V	96	99±9	79	70±3
Cr	58	55±4	16	8±2
Co	17	17±2	8	6±2
Ni	33	43±4	8,4	8±2
Rb	83	114±6	56	57±4
Sr	410	610±9	5200	6700±310
Zr	173	210±8	190	210±20
Ba	720	717±30	6900	6500±170

\* Не аттестовано.

Более 20 новых стандартных образцов анализировались с помощью разработанных методик анализа. В настоящее время результаты аттес-



тационного анализа МИ-1, КВ-1, АМФ-1 обрабатываются создателями этих СО (Л.Л.Петров и др.). В заключение отметим, что в настоящее время в нашей лаборатории определяются содержания примерно 1200 элементов в месяц в горных породах разнообразного состава.

Таблица 7

Сравнение результатов РФА и аттестованных содержаний элементов (Ат.) для новых стандартных образцов отложений, ppm

№	Элемент	БИЛ-1		БИЛ-2	
		Ат.	РФА	Ат.	РФА
1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3450	2800±50	1400	1500±40
2	S	1650	2200±100	-	-
3	Cl	-	72±2,4	-	-
4	K <sub>2</sub> O*	2,21	-	1,51	1,48±0,04
5	TiO <sub>2</sub>	6900	8200±80	-	-
6	V	110	126±5	-	-
7	Cr	66	49±4	-	-
8	MnO	4000	3000±240	-	-
9	Co	18	12±3,5	-	-
10	Ni	53	47±6	31	33±5
11	Zn	96	110±5	64	62±4
12	Rb	93	100±26	39	40±5
13	Sr	266	270±12	580	600±10
14	Y	30	80±10	24	24±2
15	Zr	156	133±11	200	200±10
16	Nb	12	12±1	10	8±0,8
17	Mo	3	-	7	6±1
18	Ba	715	870±21	-	-
19	Pb	21	22±3	14	14±1
20	Th	12,6	14,5±2	4,8	4±1

\* Содержание в %.

### Заключение

В статье приведены результаты аналитических определений для следовых элементов в четырех новых стандартных образцах. Эффекты поглощения - избирательного возбуждения предварительно исследованы для различных типов геологических образцов. Теоретически рассчитанные интенсивности аналитических линий определяемых элементов использованы для решения сложной проблемы учёта этих эффектов. Концентрации 20 следовых элементов определяли с помощью РФА в следующих новых стандартных образцах по этим методикам: СКД-1 (кварцевый диорит), ССв-1 (святоносит), БИЛ-1 и БИЛ-2 (байкальские отложения) и др. В большинстве случаев получено хорошее совпадение между аттестованными и определяемыми значениями (относительные погрешности составляли менее 10-20%).

Была создана база геохимических данных для карбонатных отложений в складчатом поясе Сибирской платформы на основе результатов анализа, выполненного по различным методикам, включая и РФА. Было исследовано порядка 1500 образцов карбонатных горных пород, что позволило сделать важные выводы для геологии. Для исследуемых горных пород были характерны низкие концентрации некоторых элементов. Кроме того, при калибровке методик испытывался дефицит СО для горных пород карбонатного типа. Применение изложенного в статье подхода позволило решить проблемы, возникающие в ходе анализа карбонатных горных пород.

Автор этой статьи благодарен д-ру хим.наук Петрову Л.Л. за предоставление материала на стадии межлабораторной аналитической программы; он также благодарен Петровой Г.П. и Худоговой Е.В. за участие в аналитических исследованиях на разных стадиях выполнения данной работы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ следов вещества (обзор) // Заводская лаборатория. 1998. Т.64, № 2. С. 16-24.
2. X-ray fluorescence spectrometry / Ph.J. Potts, A.T. Ellis, P. Kregsamer et al. // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 1773-1799.
3. X-ray fluorescence spectrometry / Ph.J. Potts, A. Ellis, M. Holmes et al. // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15. P. 1417-1442.
4. Atomic Spectrometry Update. X-ray fluorescence spectrometry / P.J. Potts, A.T. Ellis, P. Kregsamer et al. // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16, № 10. P. 1217-1237.
5. X-ray Spectrometry / I. Szaloki, S.B. Torok, C.-U. Ro et al. // Anal. Chem. 2000. V. 72, № 12. P. 211R-233R.
6. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ: состояние и тенденции развития (обзор) // Заводская лаборатория. 2000. Т. 66, № 10. С. 3-19.
7. Ревенко А.Г. Исследование и выбор условий рентгеновского флуоресцентного анализа элементов с малыми атомными номерами: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Иркутск, 1970. 26 с.
8. Ревенко А.Г., Павлинский Г.В., Лосев Н.Ф. Исследование связи интенсивностей рентгеновской флуоресценции с концентрациями анализируемых элементов в многокомпонентных пробах // Заводская лаборатория. 1972. Т. 38, № 12. С. 1451-1458.



9. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: ВО "Наука", Сиб. издательская фирма, 1994. 264 с.
10. Rousseau R., Claisse F. Theoretical alpha coefficients for the Claisse-Quintin relation for X-ray spectrochemical analysis // *X-ray Spectrometry*. 1974. V.3, №1. P.31-36.
11. Budesinsky B.W. Interelement effects in X-ray fluorescence spectrometry. Analysis of the iron-sulfur-copper system // *Anal. chim. acta*. 1975. V.77. P.87-96.
12. Budesinsky B.W. X-ray fluorescence spectrometry of copper intermediates//*Talanta*. 1976. V.23, №3. P.211-215.
13. Разработка методики рентгеноспектрального определения элементов в спеле Ачинского глиноземного комбината / Н.Н.Якимова, А.Н.Смагунова, О.Ф.Розова и др. // *Заводская лаборатория*. 1976. Т.42, № 4. С.431-433.
14. Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск: Наука, 1977. 256 с.
15. Untersuchung der Abhängigkeit der Röntgenfluoreszenzintensität von der Elementkompensation in Mehrkomponentigen Proben / A.G.Revenko, G.V.Pavlinkij, N.F.Losev et al. // *Vortrage der Tagung "Die Röntgenspektrometrie und ihre Bedeutung als Analysenmethode"*. Berlin, 1972. S.70-105.
16. Павлинский Г.В., Величко Ю.И., Ревенко А.Г. Программа расчета интенсивности рентгеновского спектра флуоресценции // *Заводская лаборатория*. 1977. Т.43, №4. С.433-436.
17. Павлинский Г.В., Величко Ю.И. Библиотека программ обработки данных РСА. 3. Программа расчета интенсивностей аналитических линий рентгеновского спектра флуоресценции // *Информ. листок № 438-74 ЦНТИ*. Иркутск, 1974. 2 с.
18. Лосев Н.Ф. Способ внешнего стандарта в рентгеновском спектральном флуоресцентном анализе// *Изв. АН СССР, сер. физ.* 1960. Т.24, №4. С.476-486.
19. Павлинский Г.В., Лосев Н.Ф. К вопросу возбуждения вторичного рентгеновского спектра смешанным первичным излучением // *Заводская лаборатория*. 1963. Т.29, №9. С.1067-1070.
20. Павлинский Г.В., Лосев Н.Ф. К выбору первичного излучения при возбуждении спектра флуоресценции // *Заводская лаборатория*. 1964. Т.30, №2. С.165-168.
21. Павлинский Г.В., Лосев Н.Ф., Маков В.М. Влияние спектрального состава первичного излучения на точность способа калибровки в рентгеноспектральном анализе // *Заводская лаборатория*. 1965. Т.31, №9. С.1077-1082.
22. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный метод анализа. М.: Наука, 1969. 336 с.
23. Лосев Н.Ф., Афонин В.П., Ревенко А.Г. О возбуждении рентгеновской флуоресценции в длинноволновой области // *Заводская лаборатория*. 1966. Т.32, №4. С.418-422.
24. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1984. 227 с.
25. Kramers H.A. // *Phil. Mag.* 1924. V.46, № 275. P.836-871.
26. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. М.: ГИТТЛ, 1957. 518 с.
27. Расчет интенсивности тормозного излучения рентгеновских трубок / В.П.Афонин, Н.Ф.Лосев, Г.В.Павлинский и др. // *Заводская лаборатория*. 1970. Т. 36, № 4. С.431-434.
28. Современное состояние рентгеноспектрального анализа / Н.Ф.Лосев, А.Н.Смагунова, А.Г.Ревенко и др. // *Заводская лаборатория*. 1977. Т.43, №2. С.160-178.
29. Дуймакаев Ш.И., Шполянский А.Я. Гетерогенность анализируемых образцов в рентгеновской флуоресцентной спектрометрии // *Заводская лаборатория*. 1988. Т.54, №12. С.24-34.
30. Учет расходимости пучка первичных рентгеновских лучей при возбуждении рентгеновской флуоресценции / Г.В.Павлинский, Б.И.Китов, В.А.Прозоровский, Т.В.Дутова // *Исследования в области физики твердого тела*. Иркутск: ИГУ, 1974. Вып. 2. С. 234-238.
31. Pavlinsky G.V., Kitov B.I. Influence of divergence of the primary radiation beam on the line intensity of the X-ray fluorescence spectrum // *X-Ray Spectrometry*. 1979. V.8, №3. P.96-101.
32. Китов Б.И., Павлинский Г.В. Эффективные характеристики расходящегося пучка первичного излучения для некоторых рентгеноспектральных аппаратов//*Заводская лаборатория*. 1981. Т.47, №12. С.34-35.
33. Verkhovodov P.A. X-ray fluorescence line intensity expressions for the real divergent beam of X-ray tube// *X-Ray Spectrometry*. 1993. V.22, №2. P.103-108.
34. Борходоев В.Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. 279 с.
35. Pollai G., Mantler M., Ebel H. über die Berücksichtigung von Streuanteil bei der Messung von Röntgenfluoreszenzintensitäten // *Spectrochim. Acta*. 1971. V.26B. S.733-746.
36. Ebel H., Hillbrand E. über den Einfluss der Sekundäranregung und der Streuung auf die Röntgenfluoreszenzintensitäten bei der Lösung - RFA // *Ibid*. 1972. V.27B. S.462-469.
37. Величко Ю.И., Махотко В.Ф., Ревенко А.Г. Исследование вклада эффектов рассеяния рентгеновского излучения в интенсивность рентгеновской флуоресценции//*Заводская лаборатория*. 1976. Т.42, №11. С.1338-1341.
38. Ревенко А.Г., Величко Ю.И. Использование теоретических интенсивностей в количественном рентгено-



- спектральном анализе // *Аппар. и методы рент. анализа*. Л.: Машиностроение, 1979. Вып. 22. С.146-161.
39. Финкельштейн А.Л., Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Оценка эффектов рассеяния первичного и вторичного излучения с учетом анизотропии в рентгенофлуоресцентном анализе // *Заводская лаборатория*. 1985. Т.51, №12. С. 20-22.
40. Ревенко А.Г. Зависимость относительного числа ионизаций К-, L- и М - оболочек атомов от энергии возбуждающего рентгеновского излучения // *Тез. докл. 4-го зон. сем. "Рент. методы анализа в науч. исслед. и контроле произв. процессов"*. Красноярск, 1983. С.101-103.
41. Scofield J.H. Lawrence Livermore Labor. Rep. UCRL-51326. 1973.
42. Величко Ю.И., Ревенко А.Г. Количественная оценка влияния некоторых факторов на результаты расчета интенсивностей рентгеновского спектра флуоресценции // *Тез. докл. конф. "Атомная спектроскопия, спектральный анализ"*. Киев, 1975. С.14-15.
43. Величко Ю.И., Ревенко А.Г. Количественная оценка влияния некоторых факторов на результаты расчета интенсивностей рентгеновского спектра флуоресценции // *Исследования в области физики твердого тела*. Иркутск: ИГУ, 1974. Вып. 2. С. 204-211.
44. Влияние неопределенности массовых коэффициентов ослабления рентгеновских лучей в поправке на поглощение на правильность результатов анализа / Т.Н.Гуничева, В.П.Афонин, Л.Ф.Пискунова, Е.М.Изотова // *Заводская лаборатория*. 1975. Т.41, №11. С.1325-1330.
45. Борходоев В.Я. Влияние массовых коэффициентов ослабления на точность расчета интенсивности рентгеновской флуоресценции петрогенных элементов // *Журнал аналитической химии*. 1998. Т.53, №6. С.571-577.
46. Ревенко А.Г., Павлинский Г.В., Лосев Н.Ф. Новый вариант способа калибровки в РСФА // *Заводская лаборатория*. 1970. Т.36, №6. С.675-680.
47. Рентгеновский флуоресцентный анализ геологических проб разнообразного состава / А.Г.Ревенко, Г.В.Павлинский, В.М.Маков, Н.Ф.Лосев // *Заводская лаборатория*. 1975. Т.41, №12. С.1453-1456.
48. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение содержания следовых элементов в образцах горных пород // *Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по РСА*. Иркутск, 1989. С.190.
49. Revenko A.G., Petrova G.P., Novikov V.M. Determination of minor and trace elements in geological samples by X-ray fluorescence spectrometry // *Proc. 11 CANAS conf. on anal. atomic spectr. Moscow, 1990. P.421*.
50. Application Experience of X-Ray Fluorescence for Determination of Major and Trace Elements in Natural Materials / A.G.Revenko, G.P.Petrova, A.V.Tykov et al. // *Abstrs IV Joint Int. Symp. on Expl.Geochim. A Tribute to Acad. L.V.Tauson. Irkutsk, 1994. V.2. P.133-134*.
51. Рентгенофлуоресцентное определение содержания микроэлементов в карбонатных горных породах / А.Г.Ревенко, Г.П.Петрова, А.В.Тыков, Т.А.Ясныгина // *Применение рентгеновских лучей в науке и технике*. Иркутск: ИГУ, 1996. С.58-68.
52. Ревенко А.Г. Применение рентгенофлуоресцентного анализа в геологии // *Применение рентгеновских лучей в науке и технике*. Иркутск: ИГУ, 1996. С.68-77.
53. Учет взаимных влияний элементов при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе легированных сталей / Ю.И.Величко, Б.Д.Калинин, Г.В.Павлинский и др. // *Заводская лаборатория*. 1974. Т.40, №6. С.668-671.
54. Theoretical corrections as means of quantitative X-ray spectral analysis of steels, iron and copper alloys / A.G.Revenko, Yu.I.Velichko, R.I.Plotnikov et al. // *Proc. 18 Int. Spectrosc. Colloq. Paris: GAMS., 1975. №1. P.131-136*.
55. Исследование зависимости величин теоретических поправок от химического состава проб при рентгеноспектральном анализе сталей / Ю.И.Величко, Б.Д.Калинин, А.Н.Межевич и др. // *Заводская лаборатория*. 1977. Т.43, №4. С.437-442.
56. Зависимость поправочных коэффициентов от условий возбуждения при рентгеноспектральном анализе сплавов способом теоретических поправок / Ю.И.Величко, Б.Д.Калинин, З.А.Орлова и др. // *Аппар. и методы рентг. анализа*. Л.: Машиностроение, 1978. Вып. 20. С.140-146.
57. Рентгенофлуоресцентное определение меди в латунях / Ю.И.Величко, Б.Д.Калинин, С.М.Мясникова и др. // *Аппар. и методы рент. анализа*. Л.: Машиностроение, 1975. Вып. 16. С. 46-50.
58. Применение способа теоретических поправок при рентгеноспектральном анализе сплавов на основе меди/Б.Д.Калинин, В.М.Мясникова, А.А.Баранов и др. // *Заводская лаборатория*. 1975. Т.41, №11. С.1328-1330.
59. Мартынова Н.Ф., Мясникова В.М., Ревенко А.Г. Применение рентгеноспектрального метода для аттестационного анализа стандартных образцов сплава БРАЖН // *Заводская лаборатория*. 1977. Т.43, №12. С.1465-1467.
60. Мартынова Н.Ф., Кудряшева Л.Г., Ревенко А.Г. Применение рентгеноспектрального метода для аттестационного анализа стандартных образцов медных сплавов ЛС и БрКМц // *Аппар. и методы рент. анализа*. Л.: Машиностроение, 1978. Вып. 21. С.15-19.
61. Теоретическая оценка возможности применения метода внешнего стандарта при рентгеноспектральном анализе порошковых продуктов аглодомного производства / Р.И.Плотников, Б.Д.Калинин, А.Г.Ре-



- венко и др. // Новые методы испытания металлов. М.: Металлургия, 1977. С.88-92.
62. Разработка методик РСА штейнов и фанштейнов медно-никелевого производства / Т.Ю.Рылова, А.Г.Ревенко, О.М.Карпукова, А.Н.Смагунова // Заводская лаборатория. 1978. Т.44, №11. С.1331-1335.
63. Разработка методик РСА промежуточных продуктов медно-никелевого производства Норильского ГМК / О.Ф.Гладкая, Т.Ю.Рылова, О.М.Карпукова, А.Г.Ревенко // Аппар. и методы рент. анализа. Л.: Машиностроение, 1979. Вып. 22. С.178-181.
64. Разработка и внедрение методик рентгеноспектрального анализа продуктов никелевого производства / А.Г.Ревенко, Т.О.Павлова, Т.Ю.Рылова и др. // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48, № 4. С. 34-36.
65. Этапы разработки методик рентгеноспектрального анализа пульповидных материалов / С.А.Володин, Г.П.Петрова, В.Г.Андреев и др. // Заводская лаборатория. 1983. Т.49, № 4. С.29-32.
66. Развитие аналитического контроля на Новосибирском оловянном комбинате / З.П.Кострова, Л.П.Чабовский, Н.Н.Взоров и др. // Заводская лаборатория. 1983. Т.49, №5. С.90-91.
67. Оценка возможностей рентгеноспектрального флуоресцентного анализа марганец-цинковых ферритов / А.Г.Ревенко, Ю.И.Величко, Н.В.Попов, Б.Д.Калинин // Исследования в области физики твердого тела. Иркутск: ИГУ, 1974. Вып.2. С.219-229.
68. Ревенко А.Г., Зузаан П., Содном Н. Оценка метрологических характеристик методик рентгенофлуоресцентного анализа почв и горных пород на спектрометре с полупроводниковым детектором. Деп. в ВИНТИ. 1988, №1725-88. 16 с.
69. Финкельштейн А.Л., Афонин В.П. Расчёт интенсивности рентгеновской флуоресценции // Методы рентгеноспектрального анализа. Новосибирск: Наука, 1986. С.5-11.
70. Ebel H., Landler E., Dirschmid H. Zur Anregung charakteristischer Röntgenstrahlung durch Photoelektronen // Z.Naturforschungen. 1971. Bd. 26A. S.927-929.
71. Павлинский Г.В., Гуляев В.Т. Оценка вклада фото-и оже-электронов в возбуждение флуоресцентного рентгеновского излучения // Исследования в области физ. тв. тела. Иркутск, 1974. С.230-233.
72. Павлинский Г.В., Владимирова Л.И. О роли фото-и оже-электронов в возбуждении рентгеновской флуоресценции // Аппар. и методы рент. анализа. Л.: Машиностроение, 1988. Вып. 37. С.65-69.
73. Pavlinsky G.V., Dukhanin A.Yu. Calculation of photo- and Auger electron contribution to X-ray fluorescence excitation of elements with low atomic number // X-Ray Spectrometry. 1994. V. 23, № 5. С. 221-228.
74. Pavlinsky G.V., Dukhanin A.Yu. Choice of optimum conditions for X-ray excitation of elements with low atomic number // X-Ray Spectrometry. 1995. V.24, №6. P.293-297.
75. Лонцих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. 227 с.
76. Govindaraju K. 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. Geostandards Newsletter. 1994. 18 (Special Issue). 158 p.
77. New reference samples of magmatic rocks: quartz diorite SKD-1 and Sviatonoosite SSv-1/LL.Petrov, Yu.N.Kornakov, L.A.Persikova et al. // Geostandards Newsletter. 1996. V.20, №1. P.95-132.
78. Reference samples of Lake Baikal bottom sediments - an essential part of regional collection of reference samples / L.L.Petrov, Yu.N.Kornakov, L.A.Persikova, E.A.Anchutina // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1999. V.74, №1-4. P.275-288.
79. Программное обеспечение рентгенофлуоресцентного спектрометра VRA-30, управляемого компьютером / Б.И.Китов, А.Г.Ревенко, Т.А.Ясныгина и др. // Аналитика и контроль. 1999. Т.3, №3. С. 16 - 20.
80. О рентгеновском фоне в длинноволновой области спектра / А.Г.Ревенко, Г.В.Павлинский, Н.Ф.Лосев, В.П. Афонин // Заводская лаборатория. 1970. Т.36, №2. С.166-169.
81. Untersuchung der Abhängigkeit der Untergrundintensität von den Anregungsbedingungen und der chemischen Zusammensetzung der Proben/N.F.Losev, A.G.Revenko, B.L.Suchorukov et al. // Vortrage der Tagung "Die Röntgenspektrometrie und ihre Bedeutung als Analysenmethode" (Berlin). Berlin, 1972. S.192-215.
82. Ревенко А.Г., Павлинский Г.В., Лосев Н.Ф. Исследование зависимости интенсивности рентгеновского фона в длинноволновой области от химического состава проб // Заводская лаборатория. 1974. Т.40, №11. С.1334-1338.
83. Исследование состава фона в коротковолновой области рентгеновского спектра флуоресценции / Б.Л.Сухоруков, А.Н.Смагунова, Г.В.Павлинский, Н.Ф.Лосев // ЖАХ. 1975. Т.30, № 2. С.372-375.
84. Ложкин В.И., Афонин В.П. Исследование компонента рентгеновского фона, обусловленного флуоресценцией кристаллов-анализаторов // Заводская лаборатория. 1976. Т.42, №9. С.1073-1074.
85. Бахтияров А.В., Блохин М.А., Мейер В.А. Исследование фона коротковолнового спектрометра по Кошуа с использованием ППД высокого разрешения // Аппар. и методы рент. анализа. Л.: Машиностроение, 1977. Вып.19. С.118-134.
86. Гуничева Т.Н., Афонин В.П., Финкельштейн А.Л. Учет фона при анализе на многоканальных рентгенофлуоресцентных спектрометрах // Журнал анал. химии. 1982. Т. 37, № 7. С. 1154-1164.
87. Борходоев В.Я. Определение фона в каналах рентгенофлуоресцентного квантометра при анализе гор-



- ных пород на основные компоненты // Журнал анал. химии. 1987. Т.42, №2. С.241-245.
88. Павлинский Г.В., Ишев Д.В., Имешкенова Н.Н. Формирование фона кристалл-дифракционной аппаратуры в длинноволновой области рентгеновского спектра // Журнал анал. химии. 1991. Т.43, №3. С.525-531.
89. Ревенко А.Г., Паздников С.М., Зузаан П. Сопоставление интенсивностей рентгеновской флуоресценции для линий К- и L-серий // Заводская лаборатория. 1985. Т. 51, № 12. С. 16-20.
90. Germanique J.C., Briand B. XRF determination of zirconium, niobium, yttrium, strontium, rubidium, zinc and lead in fifteen international geochemical reference samples // Geo-standards Newsletter. 1985. V.9, №1. P.31-34.
91. Рентгенофлуоресцентный анализ стандартных образцов железомарганцевых конкреций / А.Г.Ревенко, С.А.Володин, Е.И.Кузнецова, Л.И.Паздникова // Заводская лаборатория. 1988. Т.54, №12. С.44-46.
92. Ревенко А.Г. Применение рентгеноспектрально-го флуоресцентного метода для анализа растительных материалов и угля // Аналитика и контроль. 2000. Т.4, №4. С.316-328.

\* \* \* \* \*

---

*X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF ROCKS, SOILS AND SEDIMENTS*

*A.G.Revenko*

*This paper presents results for the successful determination of 20 trace elements in new reference samples of rocks: SKD-1 (quartz diorite), SSV-1 (sviatonossite), BIL-1 and BIL-2 (Baikal sediments). The absorption-enhancement effects were preliminarily investigated theoretically for geological samples of various types. In most cases good agreement was achieved between determined and certified values.*

---