

УДК 543.422.8

## РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th и Pb В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ\*

А.Г.Ревенко, Е.В.Худоногова, Д.А.Будаев\*, Т.Ю.Черкашина  
Институт земной коры СО РАН  
664033, Иркутск, Лермонтова, 128  
xray@crust.irk.ru

\*ЦАЛ Ботуобинской ГРЭ АК "АЛРОСА"  
Мирный, Республика Саха (Якутия)

Поступила в редакцию 12 марта 2006 г.

Рассмотрены особенности применения рентгенофлуоресцентного анализа для определения содержаний Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th и Pb в алюмосиликатных горных породах. Интенсивности аналитических линий и фона измерены с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра S4 EXPLORER фирмы Bruker AXS. Диапазоны определяемых содержаний составили (в ppm): Mo – 10-260, Nb – 3-380, Zr – 50-990, Y – 5-130, Sr – 5-3200, Rb – 11-1900, U – 2-63, Th – 2-130 и Pb – 5-490. Для выбранных условий проведения анализа предел обнаружения составил (в ppm): 3.9 для Mo, 1.4 - Nb, 0.5 - Zr, 0.6 - Y, 0.7 - Sr, 0.8 - Rb, 1.4 - U, 1.3 - Th, 1.8 - Pb. Полученные значения запаса точности показывают, что разработанные методики количественного определения концентраций Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th и Pb соответствуют методикам измерения I-III категорий точности.

**Ревенко Анатолий Григорьевич** – доктор технических наук, заведующий Аналитическим центром Института земной коры СО РАН, г. Иркутск.

Область научных интересов – рентгенофизика; рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов.

Автор более 250 научных публикаций.

**Худоногова Елена Васильевна** – главный специалист подразделения Аналитического центра Института земной коры СО РАН, г. Иркутск.

Область научных интересов – рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов. Автор более 20 научных публикаций.

**Будаев Дмитрий Александрович** – кандидат геолого-минералогических наук, начальник лаборатории РФА ЦАЛ БГРЭ АК «АЛРОСА» (ЗАО).

Область научных интересов - РФА горных пород и отложений, геохимия, петрология.

Автор 32 публикаций.

**Черкашина Татьяна Юрьевна** – младший научный сотрудник Аналитического центра Института земной коры СО РАН, г. Иркутск.

Область научных интересов – рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов, процессы седиментации осадочных пород.

Автор более 20 научных публикаций.

### Введение

Как известно, породы алюмосиликатного состава в метаморфических и осадочных образованиях очень разнообразны. Только метаморфические породы могут соответствовать по составу всему спектру алюмосиликатов осадочного ряда [1]. Подобное разнообразие ставит перед геологами множество задач различной направленности. К примеру, алюмосиликатные тонкодисперсные глинистые породы являются чувствительными индикаторами палеотектонических и палеоклиматических условий седиментации. При решении этих и многих других, стоящих перед исследователями, вопросов наиболее удобным является рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА), который на протяжении многих лет успешно применяется для количественного определения содержаний основных и рассеянных элементов в различных геологических материалах [2, 3]. В настоящее время существует большое количество методик определения Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th и Pb в различных типах горных пород [2, 4-14]. Pankhurst R.J. [4] представил результаты рентгенофлуоресцентного определения содержания Rb и Sr в стандартных образцах горных пород Геологической службы США. Полученная точность определения Rb и Sr составила  $\pm 5\%$ . При определении отношений Rb/Sr в горных породах,

\* Работа проводится при поддержке РФФИ, гранты 04-07-90227-в, 05-07-97201-р-байкал-в.

содержащих более 0,005 % Rb и Sr, полученные данные хорошо согласовались с результатами метода изотопного разбавления. В работе Rose W.I. и др. [5] рентгенофлуоресцентный метод использован для определения в горных породах содержаний некоторых элементов, включая Rb, Sr, Y, Zr, Ce (сканирующий спектрометр Philips AXS). Применение рентгенофлуоресцентной спектрометрии для анализа образцов, отобранных в ходе геохимической разведки, представлено Feather C.E. и др. [6] и Ma G. и др. [7]. Определение содержаний Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, La и Ce в Fe-Mn конкрециях [8] и донных отложениях [9] выполнено рентгенофлуоресцентным методом в варианте с синхротронным излучением (СИРФА). Vabaie H.A. и др. [10] определены содержания некоторых рассеянных (Nb, Zr, V, Cr, Co, Ni) элементов в вулканических горных породах рентгенофлуоресцентным методом. Методика разработана для спектрометра Rigaku 3070 с волновой дисперсией. Излучатели прессовались из смеси образца и целлюлозы в соотношении 1:1. Пределы обнаружения для всех рассеянных элементов составили 4 ppm. Айсуевой Т.С. и др. [11] оценены экспериментальные условия совместного количественного определения малых содержаний Ba и Sr в горных породах по  $K_{\alpha}$ -линиям Ba и Sr методом РФА. Борходоевым В.Я. [13] представлена разработка методики количественного определения Rb, Sr, Y, Zr и Nb в горных породах методом РФА. В этой методике для каждой аналитической линии для оценки интенсивностей фона использовалось некогерентно рассеянное излучение характеристической линии мишени анода  $2\theta = 25.94^{\circ}$ . Рассчитанные пределы обнаружения определяемых элементов составили от 2 до 3 ppm. В работе Ревенко А.Г. [15] для количественного определения содержаний Rb, Sr и Zr в горных породах и отложениях методом РФА использовалось комптоновское рассеяние анода рентгеновской трубки в качестве внутреннего стандарта. Такой подход позволил вводить поправки на фон и взаимные влияния элементов одновременно.

В течение последних 17-ти лет Аналитическим центром Института земной коры СО РАН (ИЗК СО РАН) накоплен фактический материал по применению РФА для количественного определения содержаний основных (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe; спектрометр СРМ-25) и рассеянных (V, Cr, Co, Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, La, Ce, Pb, Th, U; спектрометр VRA-30) элементов [2, 16-21]. С появлением автоматизированных аналитических систем нового поколения с усовершенствованным программным обеспечением

появилась потребность в доработке существующих ранее методик.

В настоящем сообщении представлены результаты совместных исследований Аналитического центра ИЗК СО РАН и Центральной аналитической лаборатории Ботубинской геологоразведочной экспедиции (ЦАЛ БГРЭ) АК «АЛРОСА» по разработке методик определения содержаний Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th и Pb в горных породах алюмосиликатного состава. Исследование проводилось с использованием нового автоматического рентгеновского спектрометра S4 EXPLORER фирмы Bruker AXS (Германия), укомплектованного персональным компьютером Intel Pentium IV-1.7 GHz. Подробное описание характеристик и возможностей спектрометра S4 EXPLORER и аналогичного спектрометра S4 PIONEER, а также программного обеспечения SPECTRA<sup>plus</sup> представлено в работах [22-25].

### Экспериментальная часть

#### Рентгеновский спектр в диапазоне длин волн от $CeL_{\beta 1}$ до $BaL_{\alpha 1}$

Рентгеновский спектр в диапазоне длин волн  $MoK_{\alpha 1}$  -  $PbL_{\beta 1}$ , полученный от стандартного образца (СО) СГ-1А с использованием спектрометра S4 EXPLORER, представлен на рис. 1.

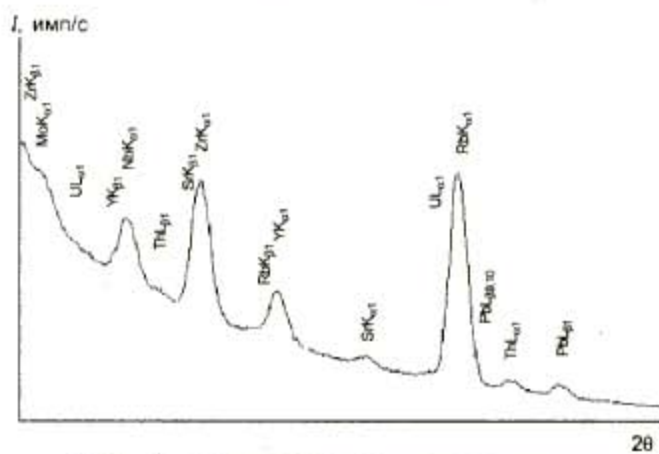


Рис. 1. Рентгеновский спектр в диапазоне длин волн  $MoK_{\alpha 1}$  -  $PbL_{\beta 1}$ , полученный с использованием СО СГ-1

Содержания исследуемых элементов в этом СО составляют (в ppm) [1, 26]: Mo - 1, Nb - 380, Zr - 690, Y - 62, Sr - 20, Rb - 1100, U - 63, Th - 130, Pb - 230. Рисунок показывает, что для угловой позиции  $MoK_{\alpha}$  (0.0709 нм) существенно влияние наложения  $ZrK_{\beta 1}$ -линии (0.0702 нм). Аналогично, для  $NbK_{\alpha}$ -линии (0.0746 нм) важно рассмотреть влияние  $YK_{\beta 1}$ -линии (0.0741 нм), для  $ZrK_{\alpha}$ -линии (0.0786 нм) необходимо учесть наложение  $SrK_{\beta 1}$  (0.0783 нм) и для  $YK_{\alpha}$ -линии (0.0829 нм) следует учитывать влияние  $RbK_{\beta 1}$  (0.08287 нм). В случае

повышенного содержания (более 0.05 % мас.) Zr возможно влияние хвоста  $ZrK_{\alpha 1}$ -линии на линию  $YK_{\alpha 1}$ . Угловая позиция для  $UL_{\alpha 1}$ -линии (0.0911 нм) находится между  $RbK_{\alpha}$  (0.0926 нм) и  $SrK_{\alpha}$  (0.0875 нм) линиями. Содержание U в горных породах обычно существенно ниже содержаний Rb и Sr (17 ppm и 1500 ppm, 140 ppm - для СО ДВГ, 63 ppm и 1100 ppm, 18 ppm - для СО СГ-1А [1, 25]). С учётом того, что интенсивность  $K_{\alpha 1}$ -линий в три-четыре раза выше интенсивности  $L_{\alpha}$ -линий, при условии близости длин волн этих линий [2], необходимо учитывать влияние наложения хвостов  $RbK_{\alpha 1}$ - и  $SrK_{\alpha 1}$ -линий на  $UL_{\alpha 1}$ -линию. С коротковолновой стороны от  $ThL_{\alpha 1}$ -линии (0.0956 нм) находится  $RbK_{\alpha 1}$ -линия. Очевидно, при расчёте содержаний Th это нужно учитывать. Для определения свинца в качестве аналитической линии была выбрана  $PbL_{\beta 1}$ -линия (0.0983 нм). Хотя, регистрируемая интенсивность  $PbL_{\alpha 1}$ -линии несколько выше интенсивности  $PbL_{\beta 1}$ -линии, использование  $PbL_{\beta 1}$ -линии в качестве аналитической предпочтительнее, так как длина волны  $PbL_{\alpha 1}$ -линии (0.1175 нм) практически совпадает с длиной волны  $AsK_{\alpha 1}$ -линии (0.1176 нм).

Для точного определения содержаний определяемых элементов необходимо учитывать вклад постороннего излучения в экспериментальную интенсивность аналитической линии (рис. 1).

Таблица 1

Количество стандартных образцов, используемых для оценки градуировочных характеристик, и параметры градуировки

Градулируемый элемент	Количество СО	Налагающиеся линии	$\theta$ , град
Mo	15	$ZrK_{\alpha 1}$ , $NbK_{\alpha 1}$	18,51
Nb	20	$YK_{\alpha}$	18,51
Zr	22	$SrK_{\alpha}$	18,51
Y	28	$RbK_{\alpha}$ , $ZrK_{\alpha}$	29,0
Sr	20	без наложения	18,51
Rb	30	без наложения	29,0
U	14	$RbK_{\alpha}$ , $SrK_{\alpha}$ , $PbL_{\beta}$	29,0
Th	21	$RbK_{\alpha}$ , $SrK_{\alpha}$	29,0
Pb	21	без наложения	29,0

Примечание:  $\theta$  - интенсивность излучения, используемая в качестве стандарта фона.

При расчёте градуировочных коэффициентов, учитывающих вклад интенсивности линий  $ZrK_{\beta 1}$ ,  $YK_{\beta 1}$ ,  $SrK_{\beta 1}$  и  $RbK_{\beta 1}$ , использовали интенсивности линий  $ZrK_{\alpha 1}$ ,  $YK_{\alpha 1}$ ,  $SrK_{\alpha 1}$  и  $RbK_{\alpha 1}$  (табл. 1). При анализе сканированных спектров для каждого определяемого элемента были выбраны фоновые

позиции, относительно свободные от наложения спектральных линий элементов, присутствующих в образце (табл. 2).

Таблица 2

Аналитические условия

Аналитическая линия	$\lambda$ , нм	$\theta$	$T_1$ , с	$F_{\alpha}$	$T_{\phi}$ , с
$MoK_{\alpha 1}$	0.7093	20,29	60	19,75	60
$NbK_{\alpha 1}$	0.7462	21,35	50	21,02	50
$ZrK_{\alpha 1}$	0.7859	22,50	30	21,02	30
$YK_{\alpha 1}$	0.8288	23,73	30	24,30	30
$SrK_{\alpha 1}$	0.8752	25,10	30	25,80	30
$RbK_{\alpha 1}$	0.9256	26,58	30	25,80	30
$UL_{\alpha 1}$	0.9106	26,127	50	29,0	50
$ThL_{\alpha 1}$	0.9559	27,452	50	29,0	50
$PbL_{\alpha 1}$	0.9828	28,241	50	29,0	50

Примечание:  $T_1$  - время измерения интенсивности аналитической линии,  $T_{\phi}$  - время измерения интенсивности фона,  $F_{\alpha}$  - угловая позиция  $\theta$  для измерения фона.

### Приготовление излучателей

Анализируемый материал должен быть однородным по гранулометрическому и химическому составу (диаметр частиц около 50 мкм). Масса материала, требуемого для анализа, составляет 5 г. Анализируемый материал прессовался в таблетки одинаковой плотности. Использовался пресс НТР-40 фирмы HERZOG с нагрузкой 20 т. Для повышения прочности таблеток в пробу перед таблетированием добавлялось связующее вещество (воск) в соотношении 5:1. В качестве подложки для таблеток использовалась борная кислота.

### Выбор параметров измерения аналитических линий определяемых элементов

Интервалы определяемых содержаний составили (в ppm): Mo - 10-260, Nb - 3-380, Zr - 50-990, Y - 5-130, Sr - 5-3200, Rb - 11-1900, U - 2-63, Th - 2-130 и Pb - 5-490. Условия измерений оптимизировались для каждого элемента. Во всех случаях использовалась рентгеновская трубка AG22 с Rh-анодом и толщиной Be-окна 75 мкм, потенциал 50 кВ, сила тока 20 мА, кристалл-анализатор LiF(200), сцинтилляционный детектор, коллиматор с угловым раствором 0,23°. Использование рентгеновской трубки AG22 мощностью 1 кВт позволило упростить её систему охлаждения. Выбранное время измерения интенсивностей аналитических линий определяемых элементов представлено в табл.2. Хотя, при определении концентраций Mo, Nb, Zr, Y, Sr и Rb во всех случа-

ях использовались наиболее яркие линии характеристического спектра, выбранное время измерения их аналитических линий различно, и составляет для Mo – 60 с, для Nb – 50 с, для Zr, Y, Sr и Rb – 30 с, соответственно. Это объясняется различием на 1-4 порядка содержаний Mo, Nb и Zr, Y, Sr, Rb в исследуемых горных породах. Количественное определение содержаний U, Th и Pb производилось с использованием  $L_{\alpha}$ - и  $L_{\beta}$ - линий; диапазон содержаний данных элементов в горных породах составляет от 0,0002% до 0,049%. С учётом этих факторов, время измерения, требуемое для регистрации импульсов излучения этих линий, необходимо было увеличить.

### Разработка методик для определения концентраций

#### Учёт матричных эффектов

При определении содержаний Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th и Pb для коррекции взаимных влияний элементов использовался способ стандарта фона. При расчёте содержаний Mo, Nb, Zr, Sr в качестве стандарта использовалось некогерентно рассеянное характеристическое излучение анода рентгеновской трубки ( $2\theta = 18.51^\circ$ ). В случае расчёта содержаний Y, Rb, U, Th и Pb в качестве стандарта использовалась интенсивность излучения, измеренная с длинноволновой стороны от угловой позиции  $RbK_{\alpha 1}$ -линии ( $2\theta = 29^\circ$ ). Эта угловая позиция успешно использовалась нами ранее [2, 16-21].

#### Используемые градуировочные уравнения

Программное обеспечение рентгеновского спектрометра S4 EXPLORER позволяет выбирать оптимальные калибровочные уравнения с помощью программы Fquant и выполнять математическую обработку результатов измерения интенсивностей набора СО, используемого для калибровки методик. Интенсивности для этого набора измеряются с помощью программы Loader. При разработке методик нами использован следующий вариант градуировочного уравнения:

$$C_i = m_i I_i (1 + \sum \alpha_y I_j), \quad (1)$$

где  $C_i$  и  $I_i$  - концентрация и интенсивность аналитической линии градуируемого элемента, исправленная на фон;  $m_i$  - наклон градуировочного графика;  $I_j$  - интенсивности матричных элементов, исправленные на фон;  $\alpha_y$  - величина соответствующего альфа-коэффициента, используемого для учёта матричных эффектов и вычисленного с помощью уравнения линейной регрессии.

При калибровке уравнений с помощью метода наименьших квадратов в качестве параметра

минимизации использованы относительные квадратичные отклонения концентраций:

$$\sum_n \left( \frac{C_n^{chem} - C_n^{XRF}}{C_n^{chem}} \right)^2, \quad (2)$$

где  $C_n^{chem}$  - аттестованные значения концентрации  $n$ -го СО;  $C_n^{XRF}$  - вычисленные значения концентрации для этого СО.

При расчёте содержаний определяемых элементов применялся способ стандарта фона. Основной идеей этого способа является использование отношений интенсивности  $i$ -ой линии исследуемого элемента к интенсивности фона или рассеянного излучения  $j$ -ой линии анода рентгеновской трубки, для которых предполагается, что поглощение матрицы примерно одно и то же, что и для спектральной линии  $i$ .

С помощью программы FQuant коэффициенты для матричной коррекции рассчитывались согласно следующему уравнению:

$$C_i = m_i (I_i + K)(1 + M), \quad (3)$$

где  $C_i$  - концентрация определяемого элемента;  $I_i$  - интенсивность линии, используемой для количественной оценки концентрации определяемого элемента;  $K$  - коэффициент для коррекции интенсивности аналитической линии в случае наличия наложения;  $M$  - коэффициент для коррекции матричных эффектов;  $m_i$  - наклон градуировочного графика.

Далее проводилось сравнение уравнения (3) с уравнением:

$$C_i = k_i \frac{I_i + K}{I_j}, \quad (4)$$

где  $C_i$  - концентрация определяемого элемента;  $I_i$  - чистая интенсивность линии, используемой для количественного определения концентрации определяемого элемента;  $I_j$  - чистая интенсивность линии сравнения;  $K$  - выражение для коррекции интенсивности (выражения для коррекции наложения и квадратичной коррекции);  $k_i$  - наклон градуировочного графика. Данное сравнение показывает, что величина  $I_j$  должна быть пропорциональна величине  $1/(1+M)$ .

#### Выбор стандартных образцов для градуировки

Стандартные образцы кислого, основного, ультраосновного, карбонатно-силикатного и карбонатного составов для градуировки определяемых элементов выбирались из коллекции СО ЦАЛ БГРЭ. При расчёте градуировочных характеристик для каждого определяемого элемента неко-

торые СО исключались из градуировочного массива по следующим причинам:

1. Значение концентрации определяемого элемента в СО не аттестовано.
2. Аттестованное значение концентрации определяемого элемента ниже предела обнаружения, либо определено ориентировочно, т.е. число результатов измерений для этого образца было недостаточным на стадии аттестации.
3. Матрица СО резко отличается от матриц основного градуировочного массива.

Для градуировки определяемых элементов использовались данные по химическому составу стандартных образцов из работ Лонциха С.В., Петрова Л.Л. [1] и Govindaraju К. [26]. В табл. 1 представлена информация об учете вклада наложения линий, а также количестве СО, используемых для оценки коэффициентов в уравнении (1).

Коэффициенты для учёта вклада наложения линий, длины волн которых близки к длинам волн определяемых элементов, вычислялись по программе **Fquant** с помощью уравнения:

$$I_i = I_i + \sum_{\text{overlap}} k_j I_j \quad (5)$$

где  $I_j$  - интенсивность аналитической линии определяемого элемента, исправленная на фон;  $I_i$  - интенсивность налагающейся линии, исправленная на фон (вычисленная или измеренная);  $k_j$  - коэффициент регрессии.

Предусмотрена возможность использования смешанного варианта коррекции, состоящего из нескольких имеющихся в программном обеспечении типов коррекции.

На рис.2 представлены графики зависимости между интенсивностями аналитических линий и концентрациями для U. Сравнивая градуировочную зависимость, построенную без учёта взаимных влияний элементов (рис.2, а) и градуировочный график после введения поправок на взаимные влияния элементов (рис.2, б), можно видеть существенное уменьшение разброса точек на графике после введения поправок.

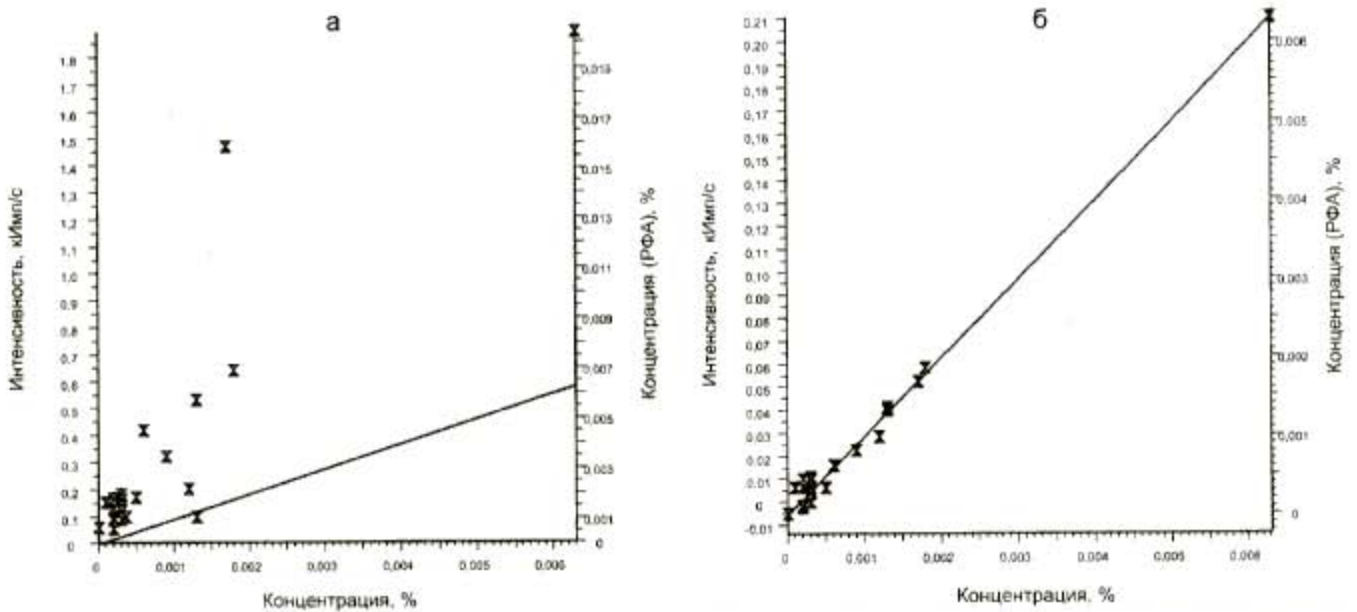


Рис. 2. Градуировочный график для U: а - без учёта взаимных влияний элементов, б - после введения поправок на взаимные влияния элементов с использованием фоновой позиции  $2\theta = 29^\circ$ .

**Метрологические характеристики методик**

Для оценки точности результатов анализа во всём диапазоне содержаний определяемых элементов проведены метрологические исследования. При оценке точности результатов анализа оценивались следующие метрологические характеристики методик:

- Суммарное среднее квадратическое отклонение относительной погрешности  $\bar{\sigma}_{(\Delta)}$ ;
- Среднее квадратическое отклонение относи-

тельной случайной составляющей погрешности  $\bar{\sigma}_R$ ;

- Среднее квадратическое отклонение части относительной случайной составляющей погрешности  $\bar{\sigma}_\gamma$ ;
- Среднее квадратическое отклонение относительной не исключенной систематической составляющей погрешности  $\bar{\sigma}_M$ ;
- Систематическая составляющая относительной погрешности, выраженная средним арифметическим расхождением результатов

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Zr	20-49	103	0.00003	0.00025	0.0028	1.67	5.79	1.6	8.91	5.18
	50-99	103	0.00003	0.00025	0.0028	1.67	5.79	1.6	7.92	4.61
	100-190	103	0.00003	0.00025	0.0028	1.67	5.79	1.6	6.93	4.03
	200-490	103	0.00003	0.00025	0.0028	1.67	5.79	1.6	5.94	3.46
	500-990	103	0.00003	0.00025	0.0028	1.67	5.79	1.6	5.28	3.1
Y	5-9.9	79	0.00025	0.00058	0.0119	2.87	11.27	7.0	9.9	2.96
	10-19	79	0.00025	0.00058	0.0119	2.87	11.27	7.0	9.9	2.96
	20-49	79	0.00025	0.00058	0.0119	2.87	11.27	7.0	9.9	2.96
	50-99	79	0.00025	0.00058	0.0119	2.87	11.27	7.0	9.9	2.96
	100-190	79	0.00025	0.00058	0.0119	2.87	11.27	7.0	9.9	2.96
Sr	10-19	35	0.00023	0.00003	0.0091	1.61	9.67	5.0	9.9	3.88
	20-49	35	0.00023	0.00003	0.0091	1.61	9.67	5.0	9.9	3.88
	50-99	35	0.00023	0.00003	0.0091	1.61	9.67	5.0	9.9	3.88
	100-190	83	0.00001	0.00005	0.0019	0.77	4.37	3.4	9.9	7.62
	200-490	83	0.00001	0.00005	0.0019	0.77	4.37	3.4	9.57	7.38
	500-990	83	0.00001	0.00005	0.0019	0.77	4.37	3.4	7.59	5.85
	1000-1900	83	0.00001	0.00005	0.0019	0.77	4.37	3.4	6.27	4.83
	2000-4500	83	0.00001	0.00005	0.0019	0.77	4.37	3.4	5.28	4.07

Примечание: \*n - число степеней свободы, \*\* $\bar{\sigma}_{A,r}(\Delta)$  - допустимое среднее квадратическое отклонение относительной погрешности результатов анализа в рассматриваемом диапазоне содержаний.

Таблица 4

Метрологические характеристики методик определения содержаний Rb, U, Th и Pb

Элемент	Диапазон, ppm	*v	$\bar{\sigma}_r^2$	$\bar{\sigma}_T^2$	$\bar{\sigma}_M^2$	$\bar{\sigma}_{R,\%}$	$\bar{\sigma}_{(\Delta),\%}$	$\xi, \%$	** $0.33\bar{\sigma}_{A,r}(\Delta), \%$	z
Rb	10-19	59	0.00051	→ 0	0.0062	2.26	8.11	2.3	9.9	4.63
	20-49	59	0.00051	→ 0	0.0062	2.26	8.11	2.3	9.9	4.63
	50-99	59	0.00051	→ 0	0.0062	2.26	8.11	2.3	9.9	4.63
	100-190	55	0.00001	0.00002	0.0011	0.55	3.36	1.0	9.9	11.16
	200-490	55	0.00001	0.00002	0.0011	0.55	3.36	1.0	8.25	9.3
	500-990	55	0.00001	0.00002	0.0011	0.55	3.36	1.0	6.93	7.81
	1000-1900	55	0.00001	0.00002	0.0011	0.55	3.36	1.0	5.94	6.7
U	2-4.9	39	0.0049	0.00008	0.014	7.07	13.78	4.2	6.6	1.81
	5-9.9	39	0.0049	0.00008	0.014	7.07	13.78	4.2	5.94	1.63
	10-19	39	0.0049	0.00008	0.014	7.07	13.78	4.2	5.28	1.45
	20-49	31	0.00011	0.00002	0.0011	1.14	3.55	0.8	4.62	4.93
	50-99	31	0.00011	0.00002	0.0011	1.14	3.55	0.8	3.96	4.23
Th	5-9.9	31	0.00648	0.00077	0.0096	8.51	12.96	4.41	9.9	3.33
	10-19	71	0.00062	→ 0	0.0033	2.49	6.17	2.2	7.92	4.32
	20-49	71	0.00062	→ 0	0.0033	2.49	6.17	2.2	5.94	3.23
	50-99	71	0.00062	→ 0	0.0033	2.49	6.17	2.2	4.95	2.7
	100-190	71	0.00062	→ 0	0.0033	2.49	6.17	2.2	3.63	1.98
Pb	5-9.9	87	0.00108	→ 0	0.0079	3.29	9.4	1.0	9.9	3.55
	10-19	87	0.00108	→ 0	0.0079	3.29	9.4	1.0	9.9	3.55
	20-49	87	0.00108	→ 0	0.0079	3.29	9.4	1.0	9.9	3.55
	50-99	87	0.00108	→ 0	0.0079	3.29	9.4	1.0	9.9	3.55
	100-190	87	0.00108	→ 0	0.0079	3.29	9.4	1.0	8.25	2.96
	200-490	87	0.00108	→ 0	0.0079	3.29	9.4	1.0	6.93	2.48

Примечание: \*n - число степеней свободы, \*\* $\bar{\sigma}_{A,r}(\Delta)$  - допустимое среднее квадратическое отклонение относительной погрешности результатов анализа в рассматриваемом диапазоне содержаний.

В большинстве случаев выборочная дисперсия, характеризующая повторяемость определений, обусловлена неконтролируемыми факторами, медленно изменяющимися во времени. Величина среднеквадратического отклонения относительной погрешности в большей степени зависит от вариаций общего химического состава образцов. Численные величины выборочной дисперсии, характеризующей повторяемость определений, значительно меньше численных величин выборочной дисперсии, характеризующей избирательность методики. Запас точности метода анализа характеризует классификацию методики измерения.

Полученные значения запаса точности показывают, что разработанные методики количественного определения концентраций определяемых элементов в пределах исследованных диапазонов соответствуют методикам измерения I-III категорий точности [27]. Ранее авторы данной

работы сообщали о разработанных методиках количественного определения содержаний некоторых из рассматриваемых в настоящем сообщении элементов [24, 25, 29].

### Заключение

Предложенные методики рекомендованы для определения содержаний Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th и Pb в алюмосиликатных горных породах. В перспективе планируется разработка методик количественного определения порообразующих элементов в алюмосиликатных горных породах. Разработанные методики определения содержаний Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th и Pb в различных типах алюмосиликатных горных пород внедрены в аналитическую практику ЦАЛ БГРЭ АК «АЛРОСА» в мае 2003 г. Пределы обнаружения для определяемых элементов оказались близкими по величине данным, полученным с использованием мощных рентгеновских трубок.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Лончих С.В. Стандартные образцы состава природных сред / С.В. Лончих, Л.Л. Петров. Новосибирск: Наука, 1988. 227 с.
2. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.
3. Афонин В.П. Рентгенофлуоресцентный анализ / В.П.Афонин, Н.И.Комяк, В.П.Николаев, Р.И.Плотников. Новосибирск: Наука, 1991. 173 с.
4. Pankhurst R.J. Determination of Rb/Sr and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios some standard rocks and evaluation of X-ray fluorescence spectrometry in Rb-Sr geochemistry / R.J.Pankhurst, R.K.O'Nions // Chem. Geol. 1973. V.12, № 2. P.127-136.
5. Rose W.I. Rapid, high-quality major and trace element analysis of powdered rock by x-ray fluorescence spectrometry / W.I.Rose, I.Y.Bornhorst, S.J.Sivonen // X-Ray Spectrom. 1986. V.15. P.55-60.
6. Feather C.E., Baumgartner F.C. Simultaneous determination of 36 elements by x-ray fluorescence spectrometry as a prospecting tool // Adv. X-Ray Anal. 1983. V.26. P.443-450.
7. Ma G. Application of x-ray fluorescence spectrometry to the analysis of geochemical prospecting samples in China / Ma G., Li G. // X-Ray Spectrom. 1989. V.18. P.199-205.
8. Dolbnya I.P. Scanning synchrotron radiation X-ray fluorescence trace element analysis of microlayers of Fe-Mn nodules; new data on ore forming processes in the Ocean / I.P.Dolbnya, A.V.Golubev, K.V.Zolotarev et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1995. Sect. A.V. 359. P. 327-330.
9. Baryshev V.B. Multielement analysis of Novosibirsk reservoirs and some of its tributaries bottom sediments by the SRXFA technique / V.B. Baryshev, A.V. Golubev, S.Ya. Dvurechenskaya et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1995. Sect. A. V. 359. P. 305-306.
10. Babaie H.A. Geochemistry of are volcanic rocks of the Zagros Crush Zone, Neyriz, Iran / H.A. Babaie, A.M. Ghazi, A. Babaei et al. // J. Asian Earth Sciences. 2001. V. 19. P. 61-76.
11. Айсуева Т.С. Совместное рентгенофлуоресцентное определение бария и стронция в горных породах / Т.С. Айсуева, Т.Н. Гуничева, А.Л. Финкельштейн // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, № 1. С. 160-168.
12. Айсуева Т.С. Недеструктивный рентгенофлуоресцентный анализ почв, речных и донных осадков / Т.С. Айсуева, Т.Н. Гуничева // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54, № 11. С. 1222-1227.
13. Борходоев В.Я. Рентгенофлуоресцентное определение рубидия, стронция, иттрия, циркония и ниобия в горных породах // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 2. С.226-233.
14. Борходоев В.Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. 279 с.
15. Hua Younan. Determination of trace rubidium, strontium and zirconium in geological samples by XRF spectrometry-application of twice matrix correction and two-step background correction // Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi. 1988. V. 8, № 2. P.75-80.
16. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М., 1995. 48 с.

анализа от установленного содержания компонента в пробе,  $\xi$  (систематическая погрешность).

Метрологические исследования методик количественного определения Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th и Pb проводились методом двухфакторного дисперсионного анализа с использованием набора СО и аттестованных смесей (АС) в соответствии с требованиями, изложенными в [27, 28].

В одну выборку объединялись результаты, соответствующие нескольким табличным диапазонам, при этом проверялось статистическое равенство (или неравенство) дисперсий при уровне значимости  $\alpha = 0,05$  и доверительной вероятности  $P = 95\%$ . При объединении нескольких табличных диапазонов в один общий диапазон на каждый табличный диапазон содержаний приходилось не менее двух СО и АС ( $k \geq 2$ ). Однородности дисперсий оценивались по критерию Кохрена.

Выборочные дисперсии считаются однородными и экспериментальные данные объединяются в одну совокупность, если выполняется неравенство  $G_{\max} < G_{\text{табл}}$ , где  $G_{\max}$  вычислялось по формуле:

$$G_{\max} = \frac{\tilde{\sigma}_{\max}^2}{\sum_{\gamma=1}^k \tilde{\sigma}_{\gamma}^2} \quad (6)$$

где  $\tilde{\sigma}_{\gamma}^2$  – выборочная дисперсия для каждой пробы,  $\tilde{\sigma}_{\max}^2$  – максимальная из вычисленных дисперсий,  $G_{\text{табл}}$  – табличное значение для уровня значимости  $\alpha = 0,05$ .

Чувствительность методики характеризуется пределом обнаружения, который рассчитывался по формуле:

$$C_{\min} = \frac{3I_{\phi}^{0.5}}{\bar{I}} C \quad (7)$$

где  $\bar{I}$  – разность между средним значением интенсивности, измеренным на месте аналитической линии, и интенсивностью фона  $I_{\phi}$ ;  $C$  – концентрация определяемого элемента. Для выбранных условий измерения предел обнаружения, рассчитанный по критерию  $3\sigma$ , составил (в ppm): 3.9 для Mo, 1.4 для Nb, 0.5 для Zr, 0.6 для Y, 0.7 для Sr, 0.8 для Rb, 1.4 для U, 1.3 для Th, 1.8 для Pb.

### Результаты исследований

В таблицах 3 и 4 представлены следующие численные значения метрологических характеристик методики: выборочная дисперсия, характеризующая повторяемость ( $\tilde{\sigma}_{\gamma}^2$ ); выборочная дисперсия, обусловленная неконтролируемыми факторами, медленно изменяющимися во времени ( $\tilde{\sigma}_{T}^2$ ); прецизионность результатов определений ( $\tilde{\sigma}_{R}^2$ ); выборочная дисперсия, характеризующая избирательность методики ( $\tilde{\sigma}_{M}^2$ ); среднее относительное квадратическое отклонение погрешности определений  $\tilde{\sigma}_{\Sigma,r}$ ; систематическая составляющая относительной погрешности результатов определения ( $\xi$ ); запас точности ( $z$ ). Значимость систематической составляющей погрешности  $\xi$  оценивалась для каждого табличного диапазона содержаний по критерию "ничтожной погрешности". Систематической погрешностью можно пренебречь, если значение систематической погрешности незначимо на фоне допустимого среднеквадратического отклонения относительной погрешности, то есть выполняется неравенство  $\xi \leq 0,33\sigma_{\Delta}(\Delta)$ .

Таблица 3

Метрологические характеристики методик определения содержаний Mo, Nb, Zr, Y и Sr

Элемент	Диапазон, ppm	*v	$\tilde{\sigma}_r^2$	$\tilde{\sigma}_T^2$	$\tilde{\sigma}_M^2$	$\tilde{\sigma}_R, \%$	$\tilde{\sigma}_{(\Delta)}, \%$	$\xi, \%$	** $0,33\tilde{\sigma}_{\Delta,r}(\Delta), \%$	z
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Mo	10-19	43	0.00017	0.000015	0.0044	1.36	6.8	5.5	9.9	5.51
	20-49	43	0.00017	0.000015	0.0044	1.36	6.8	5.5	9.9	5.51
	50-99	43	0.00017	0.000015	0.0044	1.36	6.8	5.5	9.9	5.51
	100-190	43	0.00017	0.000015	0.0044	1.36	6.8	5.5	9.9	5.51
	200-490	43	0.00017	0.000015	0.0044	1.36	6.8	5.5	9.9	5.51
Nb	5-9.9	59	0.0044	0.00003	0.0268	6.69	17.76	3.9	9.9	2.11
	10-19	59	0.0044	0.00003	0.0268	6.69	17.76	3.9	9.9	2.11
	20-49	55	0.00005	0.00026	0.00368	1.76	6.32	2.0	9.9	5.94
	50-99	55	0.00005	0.00026	0.00368	1.76	6.32	2.0	8.91	5.34
	100-190	55	0.00005	0.00026	0.00368	1.76	6.32	2.0	7.26	4.35
	200-490	55	0.00005	0.00026	0.00368	1.76	6.32	2.0	6.27	3.76



17. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение содержания микроэлементов в карбонатных горных породах / А.Г.Ревенко, Г.П.Петрова, А.В.Тьков, Т.А.Ясныгина // Применение рентгеновских лучей в науке и технике. Иркутск: ИГУ, 1996. С. 58-67.
18. Китов Б.И. Программное обеспечение рентгенофлуоресцентного спектрометра VRA-30, управляемого персональным компьютером / Б.И. Китов, А.Г. Ревенко, Т.А. Ясныгина и др. // Аналитика и контроль. 1999. № 3. С. 16-20.
19. Худоногова Е.В. Опыт применения РФА при определении следовых элементов в фосфоритах / Е.В. Худоногова, Т.Ю. Черкашина, А.Г. Ревенко // Аналитика и контроль. 2001. № 4. С.409-416.
20. Revenko A.G. X-ray fluorescence analysis of rocks, soils and sediments // X-Ray Spectrom. 2002. V. 31, №3. P. 264-273.
21. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород, почв и отложений // Аналитика и контроль. 2002. № 3. С. 231-246.
22. Худоногова Е.В. Разработка методики определения оксида фосфора, серы и хлора в почвах и осадочных породах рентгенофлуоресцентным методом / Худоногова Е.В., Ревенко А.Г., Акулова В.В., С.И. Штельмах // Структура, функционирование и эволюция горных ландшафтов Западного Прибайкалья. Иркутск: СО РАН, 2005. С.105-111.
23. Сборник инструкций "SPECTRAPLUS" для пользователей спектрометра S4 EXPLORER. Karlsruhe: Bruker AXS Center. 2002.
24. Revenko A.G. X-ray fluorescence determination of Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th and Pb in various types of rocks / A.G.Revenko, E.V.Hudonogova, D.A.Budaev, T.Yu.Cherkashina // Proc. of SPIE. X-Ray and Neutron Capillary Optics II. 2005. V. 5943. P. 132-142.
25. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение содержания неосновных и следовых элементов в различных типах горных пород, почв и отложений с использованием спектрометра S4 Pioneer / А.Г. Ревенко, Е.В. Худоногова // Укр. Хим. Журн. 2005. Т. 71, № 9-10. С. 39-45.
26. Govindaraju K. 1994 Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. Geostandards Newsletter: Special Issue. 1994. V.18. 158 p.
27. ОСТ 41-08-205-99. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение. 1999. Москва: Изд-во стандартов. 96 с.
28. ГОСТ Р ИСО 5725-1. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. 2002. Москва: Изд-во стандартов, 23 с.
29. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение содержания рассеянных и некоторых основных элементов в алюмосиликатных горных породах с использованием спектрометра S4 EXPLORER / Ревенко А.Г., Будаев Д.А., Черкашина Т.Ю., Худоногова Е.В. // Proc. Intern. Conf. "International School on Contemporary Physics - ISCP-III". Ulaanbaatar, 2005. – МУИС-ийн Хэвдэх уйлдвэрт хэвлэв. P. 238-246.

\* \* \* \* \*

*THE DETERMINATION OF Mo, Nb, Y, Sr, Rb, Zr, U, Th, AND Pb IN ALUMOSILICATE ROCKS BY X-RAY FLUORESCENCE*

*A.G.Revenko, E.V.Khudonogova, D.A.Budaev, T.Yu.Cherkashina*

*The features of the application of X-ray fluorescence analysis for the determination of Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th and Pb contents in aluminosilicate rocks have been considered. The intensities of the analytical lines and background have been measured using the S4 EXPLORER X-ray spectrometer of Bruker AXS Center. The ranges of analyzed contents were 10-260 ppm for Mo, 3-380 ppm for Nb, 50-990 ppm for Zr, 5-130 ppm for Y, 5-3200 ppm for Sr, 11-1900 ppm for Rb, 2-63 ppm for U, 2-130 ppm for Th, 5-490 ppm for Pb. For selected conditions the detection limit was 3,9 ppm for Mo, 1.4 ppm for Nb, 0.5 ppm for Zr, 0.6 ppm for Y, 0.7 ppm for Sr, 0.8 ppm for Rb, 1.4 ppm for U, 1.3 ppm for Th, 1.8 ppm for Pb. The obtained values of the factor of accuracy show that these procedures of the quantitative determination of Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th and Pb contents can be certified as the techniques for making measurements with the accuracy of I-III categories.*