

¹Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения содержаний Ga, Hf и Ta в редкоземельных рудах

Д.С. Суворова*, Е.В. Худоногова, А.Г. Ревенко

Институт земной коры СО РАН, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128

*Адрес для переписки: Суворова Дарья Сергеевна, E-mail: x.ray.darya@gmail.com

Поступила в редакцию 30 ноября 2016 г., после исправлений 14 декабря 2016 г.

Представлены результаты исследований по разработке методики определения содержаний Ga, Hf и Ta применительно к образцам редкоземельных руд Катугинского месторождения (Забайкалье) с использованием кристалл-дифракционного спектрометра S8 TIGER. В качестве аналитической линии для Ta целесообразно использовать $TaL\beta_1$ -линию, для измерения Ga и Hf выбраны $GaK\alpha_1$ (0.1340 нм) и $HfL\beta_1$ (0.1374 нм) спектральные линии. Произведена экспериментальная оценка вклада в интенсивности используемых аналитических линий излучения Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu. Для количественного определения содержаний Ga необходимо учитывать влияние наложения на интенсивность $GaK\alpha_1$ -линии излучения следующих спектральных линий: $ZnKb_{1,3}$, $NbK\beta_{1,2}$, $ErL\gamma_1$, $HfL\beta_1$, $TaL\beta_1$; для $TaL\beta_1$ -линии: $ZnKb_{1,3}$, $GaK\alpha_1$, $NbK\beta_{1,2}$, $ErL\gamma_1$, $HfL\beta_1$, WLa_1 - линий; для $HfL\beta_1$ -линии: $CuK\beta_1$, $GaK\alpha_1$, $ZrK\beta_{1,2}$, $DyL\gamma_2$, $ErL\gamma_1$ и $TaL\beta_1$. Выбраны условия для возбуждения и регистрации излучения характеристических линий и фонового излучения Ga, Hf и Ta. Время измерения интенсивностей излучения аналитических линий и фона Ga, Hf и Ta: 100 и 80, 200 и 150, 300 и 200 с соответственно. Рассчитаны пределы обнаружения для Ga, Hf и Ta соответственно (в ppm): 1.6, 4.3, 2.6. Для построения градуировочных кривых использовали набор стандартных образцов и приготовленных синтетических смесей. Диапазоны определяемых содержаний составили для Ga, Hf и Ta соответственно (в ppm): 1.6 – 212, 4.3 – 960, 2.6 – 5200. С помощью разработанной методики выполнено количественное определение концентраций Ga, Hf и Ta в 120 образцах редкоземельных руд; диапазон содержаний определяемых элементов составил соответственно (в ppm): 1.6 – 174, 4 – 1950, 2 – 1900.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, редкоземельные руды, количественное определение содержаний Ga, Hf, Ta, редкоземельные элементы (РЗЭ), наложение линий, способ эмпирических поправок.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 4, pp. 344-354

DOI: 10.15826/analitika.2016.20.4.009

¹Development of the XRF determination technique for the Ga, Hf, and Ta contents in rare earth ores

D.S. Suvorova*, E.V. Khudonogova, A.G. Revenko

Institute of the Earth's Crust, SB RAS, 128 Lermontov ul., Irkutsk, 664033, Russian Federation

*Corresponding author: Dar'ia S. Suvorova, E-mail: x.ray.darya@gmail.com

Submitted 30 November 2016, received in revised form 14 December 2016

The research results obtained when developing a technique for determining the Ga, Hf and Ta contents in samples of rare earth ores of Katuginsk's deposit (Transbaikal) using the S8 TIGER crystal diffraction spectrometer (Bruker AXS, Germany) are presented. As an analytical line for Ta it is appropriate to use $TaL\beta_1$ -line, and $GaK\alpha_1$ - (0.1340 nm) and $HfL\beta_1$ - (0.1374 nm) spectral lines were selected as the analytical lines for Ga and Hf respectively. The experimental evaluation of a contribution to the intensities of the used analytical lines of extraneous radiation of Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu is made. For the quantification of Ga it is

¹ Статья подготовлена по материалам доклада на IV Conference on X-Ray Analysis (June, 2015, Ulaanbaatar, Mongolia) [1, 2].

necessary to take into account the effect of radiation overlapping the spectral $ZnK\beta_{1,3}$, $NbK\beta_{1,2}$, $ErL\gamma_1$, $HfL\beta_1$, and $TaL\beta_1$ lines on the intensity of $GaK\alpha_1$ -line, $ZnK\beta_{1,3}$, $GaK\alpha_1$, $NbK\beta_{1,2}$, $ErL\gamma_1$, $HfL\beta_1$, $W\beta_1$ -lines on the intensity of $TaL\beta_1$ -line, $CuK\beta_1$, $GaK\alpha_1$, $ZrK\beta_{1,2}$, $DyL\gamma_4$, $ErL\gamma_1$, and $TaL\beta_1$ on the intensity of $HfL\beta_1$ -line. The conditions are selected for the excitation and radiation detection of the characteristic lines and the background radiation of Ga, Hf, and Ta. The measurement time of line intensities and background of Ga, Hf, and Ta was 100 and 80, 200 and 150, 300 and 200 s respectively. The calculated detection limits for Ga, Hf, and Ta were (in ppm) 1.6, 4.3, and 2.6 respectively. To construct the calibration curve, a set of certified reference materials (CRMs) and prepared synthetic mixtures were used. The ranges of the determined contents were (in ppm) 1.6 – 212, 4.3 – 960, and 2.6 – 5200 for Ga, Hf, and Ta respectively. The quantification of concentrations of Ga, Hf, and Ta was performed in 120 samples of rare earth ores using the developed technique, and the range of these element contents was (in ppm) 1.6 – 174, 4 – 1950, and 2 – 1900 respectively.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, rare earth ores, quantification of the Ga, Hf, and Ta contents, rare earth elements (REE), overlapping of lines, the method of empirical corrections.

Введение

Галлий, гафний и тантал - мало распространённые в природе элементы; их среднее содержание ниже 15 ppm. Прибайкалье и Забайкалье не имеет конкурентов по всему СНГ по масштабам и разнообразию запасов руд редких металлов. Здесь выявлены и частично разведаны стоящие в ряду крупнейших в стране месторождения ниобия, тантала и других элементов. Катугинское месторождение (Забайкалье) является представителем типа метасоматитов микроклин-альбит-кварцевого состава с тонковкрапленным редкометальным оруденением [3]. Исследования в районе этого месторождения геологами Института земной коры СО РАН продолжают геологоразведочные работы, необходимые для промышленного освоения месторождения [4, 5].

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) нашёл широкое применение при исследованиях химического состава горных пород разнообразного состава [6-9]. Сложность определения Ga, Ta и Hf определяется множественным наложением линий сопутствующих элементов, почти всегда присутствующих в рудах в широком диапазоне изменений содержания. В ряде работ представлены результаты исследований по применению РФА для определения содержаний Ga, Ta и Hf. Вайнштейн Э.Е. и др. [10] при определении Hf в Zr-минералах и концентратах для снижения влияния наложения $ZrK\alpha_1$ во втором порядке отражения на линию $HfL\beta_1$ применяли напряжение на рентгеновской трубке 18 кВ. Диапазон определяемых содержаний Hf составил 0.4-2.6 %. Ильин Н.П. и Кахана М.М. [11] при анализе природных объектов и продуктов их переработки в случае больших содержаний Zr и малых Hf решали эту проблему с помощью дискриминации сигналов (сцинтилляционный детектор, содержания Hf 0.01-10 %). Донец Ю.Т. и др. [12] определяли содержания Ta_2O_5 (0.01-1.0 %) в порошковых пробах продуктов обогащения (способ стандарта-фона, некогерентно рассеянное излучение $AuL\beta$ -линии анода рентгеновской трубки) для устранения матричных эффектов. Л.А. Россоха и Г.И. Рехколайнен предложили методику определения малых содержаний Ta в растворах [13]. С.Ф. Абдулин и др. [14] применили рентгенорадиометрический вариант анализа

по К-скачку поглощения для контроля содержания Ta в продуктах обогащения (черновые и товарные концентраты, содержание Ta 0.8-34.3 %). В.Г. Обольянинова и др. [15] подтвердили зависимость результатов определения Ta (содержания Ta_2O_5 0.84-80 %) от размера частиц пробы. Использовали $TaL\alpha_1$ -линию и сплавление анализируемого материала с флюсом. Эта же группа исследователей [16, 17] оценила влияние условий определения Ta способом внутреннего стандарта (содержания Ta 0.1-40 %). В.И. Боченин [18] разработал методику радиоизотопного рентгенофлуоресцентного определения Zr, Nb и Ta в колумбит-танталитовом концентрате (содержания Ta 10-30 %). Адамчук И.П. и др. [19] предложили методику определения Th, U, Zr и Hf для прессованных образцов горных пород. Для всех типов пород, кроме карбонатных, авторы получили прямолинейный график в диапазоне содержаний Hf от 0.8 до 14 %. Малютина Т.М. и др. [20] применили стекловидные излучатели при РФА руд и концентратов редких металлов (содержания Ta_2O_5 до 34 %). Антонович В.П. и др. [21, 22] опубликовали обзоры работ по определению Hf и Ta по состоянию на конец XX века.

Макарский И.В. и Ревенко А.Г. [23] представили результаты исследований по разработке методики энергодисперсионного РФА руд Томторского месторождения, в составе которого выявлены комплексные фосфорно-редкоземельно-редкометальные руды с аномальными концентрациями P (15-20 %), Nb (до 24 %), редких земель (до 40 %), Ba и Sr (до 10 %). Определяемые элементы: Mn, Fe, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce и Th. Применяли модифицированное уравнение Лукас-Туса. Отмечена сложность решения поставленной аналитической задачи: существенные вариации содержаний основных породообразующих и определяемых элементов; большое число наложений излучения для большинства аналитических линий. Р.М. Brown и др. [24] разработали методику рентгенофлуоресцентного определения Ta (менее 1000 ppm) в пегматитовых рудах. Пробу руды сплавили с $LiBO_2$ в графитовом тигле при 1090 °С, после остывания сплав измельчали, порошок прессовали в таблетку и измеряли интенсивность излучения $TaL\alpha$ -линии при угле 44.4° на рентгенофлуоресцентном спектрометре,

вводя поправку на фон, измеренный под углами 43 и 46°. Среднее стандартное отклонение составило 17 ppm во всём интервале концентраций Ta.

К. Nakayama и др. разработали методику определения содержаний 42 элементов, в том числе Ga, Hf и Ta в породах кислого состава [25]. Для длительного практического использования излучателей выбрана подготовка образцов методом двойного сплавления. Исследована проблема влияния размера частиц, что позволило выбрать оптимальные условия приготовления излучателей. Аналитически линиями выбраны GaK α -, HfL β - и TaL α -линии. Использованы рентгеновская трубка с Rh-анодом (50 кВ и 80 мА), кристалл-анализатор LiF (200). Пределы обнаружения составили: для Ga – 0.4, Hf – 1.9 и Ta – 1.3 ppm. Авторы приводят таблицу полученных значений содержаний определяемых элементов в 4-х стандартных образцах (СО) горных пород GSJ (табл. 1 представляет её фрагмент). Отметим, что несколько результатов определений показали «н. з. - не зарегистрированы», в то время как рекомендованные величины были выше предела обнаружения (Hf в JG-1a и JG-3, Ta в JG-1a и JR-2). Кроме этого аналитические результаты, полученные с использованием предложенного метода, не очень хорошо согласуются с рекомендованными значениями для некоторых СО (Ga во всех СО; Ta в JR-3).

S. Ichikawa и др. [29] разработали методику рентгенофлуоресцентного определения 34 элементов для сплавленных с флюсом образцов (диаметр 12.5 мм, соотношение 1 : 1). При таком диаметре излучателей требуется всего 200 мг материала, что особенно важно при исследовании объектов, имеющих археологическую ценность. Однако следствием использования для сплавления малого количества материала может быть проявление неомогенности стеклообразного диска, что приводит к низкой воспроизводимости результатов анализа. Для измерения использовался кристалл-дифракционный спектрометр Rix 3100, Rigaku, (Rh-анод, напряжение до 50 кВ и сила тока до 80 мА). Для Hf выбрана угловая позиция HfL β ₁-аналитической линии, кристалл-анализатор LiF (200). Время измерения интенсивностей аналитической линии HfL α ₁ и фона, регистрируемого с двух сторон от угловой позиции пика определяемого элемента, составило по

400 с. Авторами использован набор синтетических СО. Диапазон определяемых содержаний Hf составил от 9.75 до 92 ppm, предел обнаружения 8 ppm. При использовании предложенной методики получены приемлемые результаты для основных элементов, но неудовлетворительные для большинства микроэлементов.

Таким образом, очевидно, что для успешного применения РФА при изучении поведения Ga, Hf и Ta при различных геологических процессах необходимо создание аналитических методик, обеспечивающих воспроизводимые определения в широком диапазоне содержаний, при этом улучшив метрологические характеристики методики РФА за счет оптимизации условий измерения. В данной статье предложена методика количественного определения малых концентраций Ga, Hf и Ta в редкоземельных рудах.

Используемая аппаратура

Методика разрабатывалась для РФА редкоземельных руд Катугинского месторождения с помощью рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного спектрометра S8 TIGER (Bruker AXS, Германия), укомплектованного рентгеновской трубкой с Rh-анодом (4 кВт) и Be-окном толщиной 75 мкм.

Пробоподготовка

Анализируемый материал массой 1-2 г, гомогенный по гранулометрическому и химическому составу, с диаметром частиц меньше 0.075 мм прессовали в таблетки с помощью полуавтоматического гидравлического пресса HERZOG НТР-40 с усилием 100 кН в течение 5 с. В качестве подложки использовали борную кислоту. Данный вид пробоподготовки выбран как наиболее экспрессный.

При расчёте погрешности пробоподготовки для каждого определяемого элемента использовали по шесть образцов, представленных пегматитами, Ta-Nb-рудами и концентратами, габбро, гранитами, почвами, сиенитами, андезитами, дацитами, глинами, а также синтетическими образцами, полученными разбавлением редкоземельных и Та-руд оксидами Si и Ca. Из каждого образца изготовили по два излучателя. Каждый образец измеряли

Таблица 1

Результаты определения содержаний Ga, Hf и Ta в СО состава горных пород GSJ [25]

Table 1

Results of Ga, Hf, Ta contents determination in CRMs of GSJ rocks [25]

Элемент	C _{Lod} *	JG-1a		JG-3		JR-2		JR-3	
		[26]	[25]	[26]	[25]	[26]	[25]	[27]	[25]
Ga	0.4	17	9.8 (0.4)	17	8.9 (0.8)	18.2	12.1	36.6 (1.6)	24.4 (0.5)
Hf	1.9	3.8 (0.2)	н. з.**	4.3 (0.4)	н. з.	5.2 (0.2)	4.8 (0.6)	40.3 (1.6)	39.6 (0.8)
Ta	1.3	1.7	н. з.	0.7	н. з.	2.4	н. з.	36.8 (3.7)	24.6 (0.3)

Примечания: * C_{Lod} – предел обнаружения, () – стандартное отклонение, в ppm [28]; **н.з. – не зарегистрированы.

дважды. Значение погрешности пробоподготовки вычисляли с использованием формулы [30]:

$$\sigma_{\text{Пм}}^2 = \frac{\sum_{\ell=1}^L \sum_{n=1}^N \delta_{m\ell n}^2}{L(N-1)}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{Пм}}^2$ – дисперсия повторяемости измерений, L – число излучателей, N – количество единичных измерений, $\delta_{m\ell n}$ – относительные отклонения.

$$\delta_{m\ell n} = \frac{C_{m\ell n} - C_{m\ell}}{C_{m\ell}}, \quad (2)$$

где $C_{m\ell n}$ – единичное измерение содержания аналита, $C_{m\ell}$ – среднее значение по измерениям содержания аналита в m -й пробе. Погрешность пробоподготовки для $\text{GaK}\alpha_1$ - аналитической линии для диапазона содержаний от 5 до 99.9 ppm составила 0.61 и 0.73 для диапазона от 20 до 99.9 ppm. Для $\text{TaL}\beta_1$ - линии она составила 0.32 для диапазонов содержаний от 50 до 499.9 ppm и 0.19 для диапазона от 500 до 4999.9 ppm. Для аналитической линии $\text{HfL}\beta_1$ погрешность пробоподготовки составила 0.93 для диапазона содержаний от 20 до 49.9 ppm и 0.32 для диапазона от 50 до 499.9 ppm. Отметим, что допустимые средние квадратические отклонения результатов анализа согласно ОСТ 41-08-205-04 [31] для диапазонов содержаний Ga 5-99.9 ppm составляет (в % отн.) от 25 до 15, для содержаний Ta 50-499.9 ppm от 26 до 18 и 14-8.5 % отн. для диапазона 500- 4999.9 ppm. Для Hf допустимая погрешность измерения составляет от 27 до 18.5 % отн. для диапазонов содержаний от 20-499.9 ppm. Полученные данные можно считать удовлетворительными для исследуемых диапазонов концентраций.

Предварительная оценка химического состава исследуемых проб

Предварительно проанализировали массив из 100 проб, предоставленных к.г.-м.н. Базаровой Е.П. Для оценки концентраций отдельных элементов в исследуемых образцах использовали программу полуколичественного анализа QuantExpress. Результаты полуколичественного анализа для исследованных образцов руд показали повышенные содержания редких и редкоземельных элементов. Максимальные содержания составили (в %, мас.): Zn – 0.5, Y – 1.8, Zr – 8.3, Nb – 0.7, Mo – 0.35, La – 0.19, Ce – 0.88, Nd – 0.72, Pr – 0.09, Sm – 0.28, Gd – 0.38, Dy – 0.41, Ho – 0.06, Er – 0.28, Tb – 0.02, Yb – 0.13, Hf – 0.2, Ta – 0.5, Th – 0.1. Весьма существенно изменялись содержания породообразующих элементов (% , мас.): SiO_2 (34-86.9; один образец – 97.9), Al_2O_3 (0.3-20.5), Fe_2O_3 (0.8-16.8; один образец – 37.2), CaO (0.01-10.7; один образец – 23.5), Na_2O (0.3-12; один образец – 19.4), K_2O (0.1-10), MgO (0.04-7.7), TiO_2 (0.01-3), S (0.005-0.26; два образца – 2 и 3), P_2O_5 и MnO (менее 1), а также F (0.1-7; один образец – 15.4) и Cl (0.01-0.2).

Полученные данные позволяют оценить на теоретической основе влияние матричных эффектов, а также выбрать образцы для градуировки при использовании определённого способа анализа. Расчёты теоретических интенсивностей проводили с использованием программы, разработанной Финкельштейном А.Л. и Афониним В.П. [7]. Алгоритм, используемый в этой программе, учитывает вклад эффектов избирательного возбуждения второго и третьего порядка и дополнительный вклад рассеянного излучения атомов анализируемого образца. Для расчёта относительных интенсивностей всех аналитических линий был использован СО СГД-1А. Рассчитанные интенсивности аналитических линий были нормированы на отношение концентраций $C_{\text{обр}}/C_{\text{СГД-1А}}$, здесь $C_{\text{обр}}$ и $C_{\text{СГД-1А}}$ – кон-

Таблица 2

Химический состав образцов, использованных для оценки взаимных влияний элементов

Table 2

Chemical composition of the samples used to estimate the corrections of the interelemental effects

№ образца	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅ + S _(общ.) + Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O _{3(общ.)}	Rb + Sr + Y + Zr + Nb + Mo	Ba + La + Ce + Nd
9	8.50	0.23	3.05	47.03	0.04	1.75	0.07	0.56	0.81	37.19	0.17	0.01
10	4.90	0.01	9.01	74.33	2.98	1.85	0.05	0.52	0.05	3.11	2.92	0.07
11	19.40	0.01	20.17	46.27	0.22	8.03	1.97	0.03	0.01	0.80	1.21	1.02
24	5.33	0.04	13.36	68.58	0.06	5.43	0.98	0.34	0.10	5.28	0.23	0.16
39	7.41	0.01	16.79	66.44	0.04	5.94	0.01	0.11	0.01	2.20	0.52	0.12
51	0.31	3.23	9.86	45.51	0.11	5.38	23.47	0.36	0.45	11.13	0.10	0.08
71	0.21	0.01	0.34	97.93	0.03	0.10	0.05	0.01	0.01	1.31	0.21	0.08
74	3.41	0.01	14.77	59.72	0.09	9.91	0.25	0.55	0.04	2.39	8.28	0.21
75	4.72	0.01	15.84	61.00	0.24	8.55	0.31	3.02	0.22	4.23	1.15	0.18
91	9.76	0.01	9.09	58.12	0.04	2.56	0.20	0.53	0.05	3.45	0.34	0.36
99	5.62	7.71	20.52	33.99	0.63	1.45	10.57	2.39	0.23	16.69	0.30	0.09

Таблица 3

Относительные удельные интенсивности аналитических линий, а также когерентно и некогерентно рассеянного излучения RhK α -линии для группы исследуемых образцов

Table 3

Relative specific analytical line intensities of coherent and incoherent RhK α -line scattered radiation for analyzing the samples set

Образец	HfL β_1	GaK α_1	TaL β_1	$I_{\text{ког}}$	$I_{\text{нког}}$	FeK α_1
СГД-1А	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
9	0.636	0.635	0.634	0.593	0.740	1.082
10	1.563	1.563	1.572	1.031	0.982	1.241
11	1.499	1.482	1.487	1.234	1.194	1.134
24	1.381	1.382	1.384	1.376	1.224	1.202
39	1.617	1.619	1.647	1.538	1.312	1.263
51	0.834	0.834	0.834	0.835	0.928	0.795
71	1.850	1.855	1.860	1.887	1.500	1.397
74	1.352	1.347	1.360	0.571	0.696	1.026
75	1.289	1.289	1.293	1.093	1.052	1.084
91	1.724	1.725	1.729	1.667	1.337	1.441
99	0.879	0.878	0.878	0.841	0.905	0.983

центрации определяемого элемента в образце и СО СГД-1А, соответственно. В табл. 2 представлены содержания основных породообразующих элементов, а также суммарные содержания таких групп элементов, как Rb, Sr, Y, Zr, Nb и Ba, La, Ce и Nd. В табл. 3 приведены величины относительных удельных интенсивностей I_{rel} для аналитических линий, FeK α_1 -линии и когерентно и некогерентно рассеянного излучения RhK α -линии для группы исследуемых образцов. Жирным шрифтом отмечены минимальные и максимальные значения I_{rel} для данного набора образцов. Эти данные показывают, что при одинаковых содержаниях определяемых элементов относительные интенсивности аналитических линий могут отличаться в три раза. Видно также, что использование способа стандарта-фона (нормировка на интенсивность когерентно или некогерентно рассеянного излучения RhK α -линии) не позволяет устранить влияние матричных эффектов.

Выбор аналитических линий

В качестве аналитической линии для Ta, в соответствии с разработанной ранее методикой для горных пород разнообразного состава [32], целесообразно использовать TaL β_1 -линию (0.1327 нм). В качестве аналитических линий для Ga и Hf выбраны линии GaK α_1 (0.134 нм) и HfL β_1 (0.1374 нм). Для измерения интенсивностей фона выбрана свободная от наложений постороннего излучения угловая позиция с коротковолновой стороны от аналитических линий – 0.104 нм. Для каждой аналитической линии определен фон, произведена оценка вклада в интенсивности используемых аналитических линий постороннего излучения.

Рентгеновский спектр в диапазоне 0.125–0.145 нм является результатом наложения излу-

чения линий разных серий в разных порядках отражения породообразующих и редкоземельных элементов (рис. 1). Волновые позиции аналитических линий TaL β_1 – 0.1327 нм и GaK α_1 – 0.134 нм находятся в непосредственной близости от угловых позиций характеристических линий: HfL $\beta_{2,15}$ (0.1327), NbK $\beta_{1,2}$ (0.1331), ErL γ_2 (0.1321), TmL γ_1 (0.1315), ErL γ_3 (0.1314), ZnK $\beta_{1,3}$ (0.1295), WL β_1 (0.1281), YbL γ_1 (0.1267 нм). Для аналитической линии HfL β_1 (0.1374) имеет место наложение излучения следующих линий: ErL γ_1 и HoL γ_3 (0.1364), HoL γ_2 (0.1369), LuL $\beta_{2,15}$ (0.1372), DyL γ_4 (0.1375), CuK β_1 (0.1392), ZrK $\beta_{1,2}$ (0.1403), YbL $\beta_{2,15}$ (0.1415 нм).

Выбор условий измерения

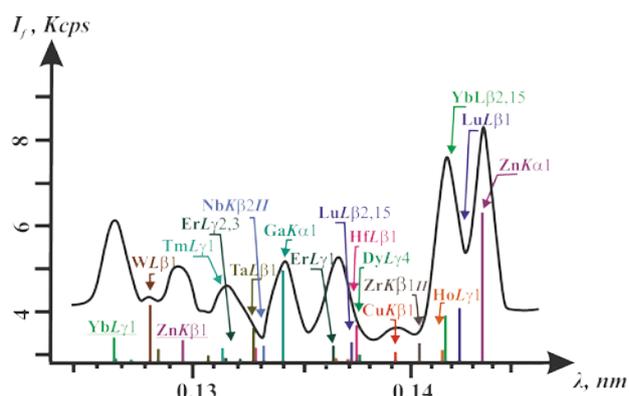


Рис. 1. Спектр излучения в диапазоне длин волн 0.125–0.145 нм образца № 11 (Данные полуколичественной оценки для образца № 11 (в ppm): Cu – 1600, Zn – 100, Ga – 32, Nb – 3500, Dy – 1900, Er – 1300, Yb – 1300)

Fig. 1. X-ray spectrum within the range of wavelengths from 0.125 to 0.145 nm. (Sample №11 with the data of semi quantitative estimation of the content (in ppm): Cu – 1600, Zn – 100, Ga – 32, Nb – 3500, Dy – 1900, Er – 1300, Yb – 1300)

Авторами ранее проводилось исследование по выбору оптимальных параметров для возбуждения и регистрации вторичного излучения $TaL\beta_1$ -линии [32]. Аналогичные эксперименты проведены для $GaK\alpha_1$ - и $HfL\beta_1$ -линий. В результате выбраны следующие условия для возбуждения и регистрации интенсивностей излучения аналитических линий и фона $GaK\alpha_1$ -, $TaL\beta_1$ -, $HfL\beta_1$ -линий: 50 кВ, 55 мА, Al фильтр толщиной 500 мкм, LiF (220), сцинтилляционный детектор, коллиматор с угловой расходимостью – 0.17°, время измерения интенсивности (соответственно для линии и фона): 80 и 60, 300 и 200, 200 и 150 с. Время измерения одной пробы с использованием разработанной методики составляет ~ 28 минут.

Для оценки интенсивностей аналитических линий Ga, Ta и Hf необходимо корректно учитывать влияние излучения характеристических линий Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, которые в данном волновом диапазоне накладываются на выбранные аналитические линии. Ввиду этого проведена экспериментальная оценка интенсивностей излучения линий указанных редкоземельных элементов с использованием излучателей из искусственных смесей. Для приготовления смесей оксиды Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu разбавляли оксидами Al, Fe, Ca, Si и Co ООО 202 (СГХМ–1) до концентрации PЗЭ ~ 0.3 %. Для измерения интенсивностей был выбран волновой диапазон (0.1-0.193 нм), охватывающий все рассматриваемые нами линии характеристического излучения. Время измерения интенсивно-

сти каждой линии составило 1000 с. Таким образом, каждый излучатель измерялся 3.7 ч. В табл. 4 представлены относительные интенсивности линий L-серии для Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu (в %). За 100 % принята интенсивность $L\beta_1$ -линии.

Результаты проведённого исследования показали, что наложением излучения характеристических линий $HoL\gamma_3$ (0.1364 нм) и $HoL\gamma_2$ (0.1369 нм) на $HfL\beta_1$ -линию можно пренебречь, так как максимальное содержание Ho для исследованного массива проб – 600 ppm, а экспериментальная интенсивность этих линий составляет 7 и 8 % от интенсивности излучения $HoL\beta_1$ -линии соответственно. Для ввода поправки на интенсивность линии $HfL\beta_1$ вместо волновой позиции $ErL\gamma_1$ (0.1364 нм), имеющей прямое наложение с излучениями спектральных линий $HoL\gamma_3$ (0.1364 нм) и $HoL\gamma_2$ (0.1369 нм), была выбрана $ErL\gamma_3$ -линия (0.1314 нм), на которую, в свою очередь, накладывается $TmL\gamma_1$ - (0.1315 нм) линия. Здесь необходимо отметить, что в программное обеспечение SPECTRA^{plus} не включены данные по линиям характеристического излучения рассматриваемых нами элементов – Tm, Lu. С помощью некоторых из предоставленных нам образцов детально исследованы характеристические спектры Tm и Lu. Характеристическое излучение данных элементов не обнаружено. Это позволило нам не учитывать влияние излучения этих элементов в методике определения содержаний Hf.

При оценке возможного наложения $DyL\gamma_4$ -линии (0.1375 нм) получено, что, хотя интенсивность линии составляет 5.3 % от интенсивности излучения $DyL\beta_1$ -линии, вклад её излучения в интенсивность характеристической линии $HfL\beta_1$ необходимо учитывать, так как полученные концентрации Dy достигают 0.4 %. Для учёта влияния интенсивности линии $DyL\gamma_4$ на интенсивность $HfL\beta_1$ была выбрана характеристическая линия $DyL\beta_{2,15}$ (0.1624 нм), для которой, в свою очередь, имеет место наложение излучения $CoK\beta_1$ и $LuL\alpha_1$. Однако, максимальные содержания Co не превышают 140 ppm, а Lu 7.6 ppm, поэтому влияние излучения этих линий на интенсивность $DyL\beta_{2,15}$ в нашем случае можно пренебречь.

При учете вклада наложения излучения характеристических линий $ZrK\beta_{II}$, $NbK\beta_{II}$ на излучение аналитических линий $HfL\beta_1$, $TaL\beta_1$ соответственно, использованы интенсивности $ZrL\beta_1$ -, $NbL\alpha_1$ -линий.

Для количественного определения содержаний Ga необходимо учитывать влияние наложения на интенсивность $GaK\alpha_1$ -линии излучения следующих спектральных линий: $TaL\beta_1$, $NbK\beta_{II}$ (измеряли интенсивность для $NbL\alpha_1$), $HfL\beta_1$; для $TaL\beta_1$ -линии: $WL\beta_1$, $GaK\alpha_{1,2}$, $ZnK\beta_{1,3}$, $NbK\beta_{II}$ (измеряли интенсивность для $NbL\alpha_1$), $HfL\beta_1$ -линий. Аналогично для Hf: $CuK\beta_1$, $ZrK\beta_{II}$ (измеряли интенсивность для $ZrL\beta_1$), $GaK\alpha_1$, $TaL\beta_1$.

Таблица 4

Относительные интенсивности линий L-серии для Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu (в % к интенсивности $L\beta_1$ -линии), полученные при измерении излучателей из искусственных смесей

Table 4

Relative intensities of the lines of L-series for Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu (in % of the intensity of the $L\beta_1$ -line), obtained when measuring the sample of the artificial mixtures

Линия	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$L\alpha_1$	94.6	85.9	91	78.2	81.7	80.8
$L\beta_1$	100	100	100	100	100	100
$L\beta_{2,15}$	39.3	25.9	27.3	29	29.3	24.7
$L\beta_3$	25	22.5	20.5	21.8	22.6	20.2
$L\beta_4$	17.9	22.5	25	20.2	14.6	17.2
$L\beta_5$	-	14.1	2.3	-	1.2	3
$L\beta_7$	-	-	2.3	-	1.2	1.1
$L\gamma_1$	32.1	23.9	20.5	24.2	22.6	23.7
$L\gamma_2$	8.9	7	7.9	4.8	7.3	7
$L\gamma_3$	12.5	8.4	10.2	8.1	9.1	10.1
$L\gamma_4$	5.3	5.1	3.4	4.8	1.2	4.1
$L\gamma_5$	-	2.8	5.7	-	2.4	-
$L\gamma_6$	3.6	5.6	-	-	1.2	-
$L\gamma_8$	-	2.8	-	1.6	1.2	-

Выбор СО для градуировки методики

При разработке методики количественного определения содержаний Ga, Hf и Ta использовали программное обеспечение Application Wizard (SPECTRA^{plus}) [33]. При расчёте градуировочных характеристик применяли коррекционную модель с использованием интенсивностей:

$$C_i = m_i \times I_i \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times I_j), \quad (3)$$

где I_i и I_j – интенсивности аналитических линий за вычетом фона соответственно определяемого и j -тых матричных элементов; m_i – параметр, указывающий наклон градуировочного графика; альфа-коэффициенты – эмпирические параметры для введения поправок на взаимные влияния элементов. Применяли метод наименьших квадратов с использованием относительной модели при нахождении оптимальных параметров линейной регрессии. Альфа-коэффициенты устанавливались фиксированными и рассчитывались по интенсивностям порообразующих элементов Al, Si, Ca, Mn и Fe. Коэффициенты для учёта наложения линий, расположенных вблизи волновой позиции ли-

нии определяемого элемента, рассчитывали с использованием выражения:

$$I_i' = I_i + \sum_{\text{overlap}} k_j I_j', \quad (4)$$

где I_j' – измеренная интенсивность мешающей линии; k_j – коэффициенты регрессии.

При построении градуировочных зависимостей определяемых элементов применяли набор СО, представленных гранитами, пегматитами, нефелинами, сиенитами, слюдами, бокситами, редкоземельными рудами и концентратами [26, 34]. Для расширения диапазона определяемых содержаний Ga, Hf и Ta приготовлены синтетические образцы путём разбавления редкоземельных и танталовых руд оксидами Si и Ca. При приготовлении искусственных Hf-, Ta-смесей использована, редкоземельная руда (TRHB) с оксидами Si, Ca в следующих пропорциях: *mix1*: TRHB – CaO (1 : 1), *Hf-1: mix1* – SiO₂ (1 : 4), *Hf-2: mix1* – SiO₂ (1 : 2), *Hf-4: mix1* – SiO₂ (1 : 1), *Hf-7: mix1* – SiO₂ (4 : 1), *Hf-8: mix1* – SiO₂ (2 : 1), *Ta-1*: OU-9 - CBT-7 (1 : 1), *Ta-2*: CBT-13 - GPOS301 (2 : 1), *Ta-3*: CBT-13 - CBT-7 (3 : 1). Для учёта влияния излучений характеристических линий на аналитические линии подготовлены искусственные смеси, приготовленные путём разбавления оксидов Zn, Zr, Dy, Er, W оксидами Al, Fe, Ca, Si до содержаний (в %): 5, 12, 0.3, 0.3, 6 соответственно. Также использовали СО 2887-84 (медистый песчаник) с содержанием Cu 0.55 %. На рис. 2а-4 по-

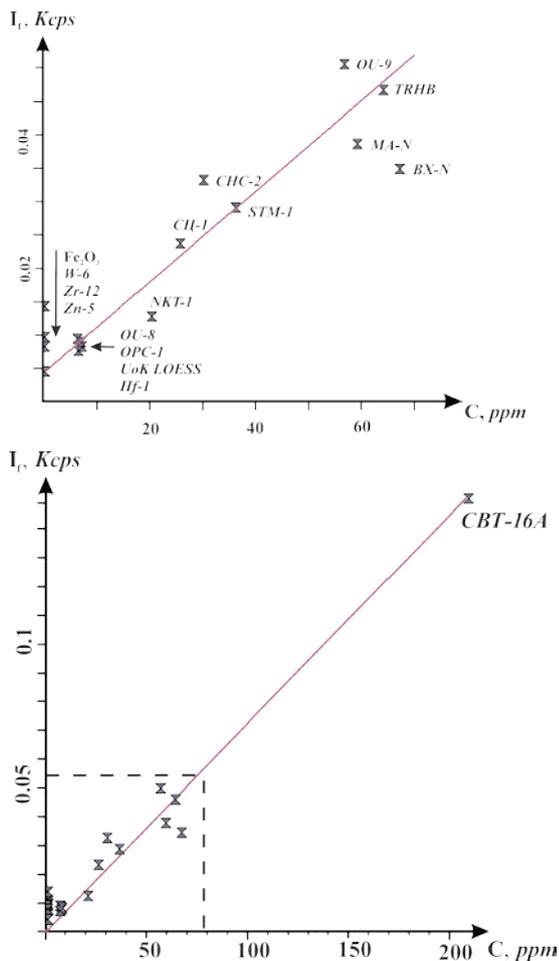


Рис. 2. Градуировочный график для Ga в диапазоне содержаний: а – от 1.6 до 70 ppm, б – от 70 до 200 ppm
Fig. 2. Calibration plots for the range of Ga contents: а – from 1.6 to 70 ppm, б – from 70 to 200 ppm

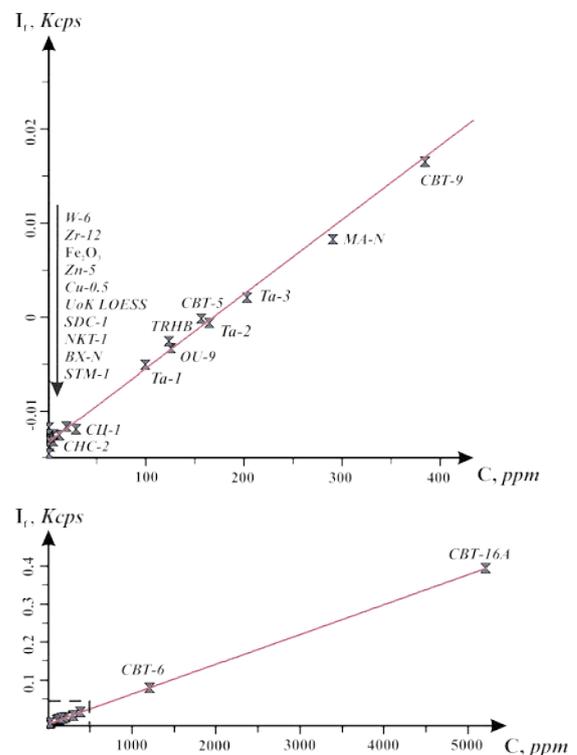


Рис. 3. Градуировочный график для Ta в диапазоне содержаний: а – от 2.6 до 400 ppm, б – от 400 до 5200 ppm
Fig. 3. Calibration plots for the range of Ta contents: а – from 2.6 to 400 ppm, б – from 400 ppm to 5200 ppm

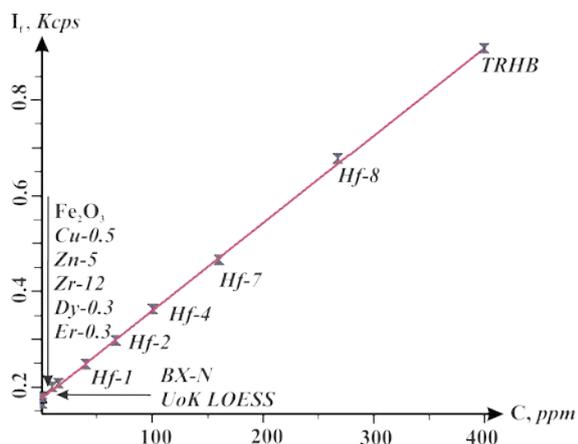


Рис. 4. Градуировочный график для Hf в диапазоне содержаний от 4.3 до 400 ppm

Fig. 4. Calibration plots for the range of Hf contents from 4.3 to 400 ppm

казаны градуировочные графики для Ga, Hf и Ta. Для разработанной методики диапазоны определяемых содержаний для Ga, Hf и Ta составили соответственно (в ppm): 1.6-212, 4.3-960, 2.6-5200.

Результаты и обсуждение

Предел обнаружения рассчитывали по формуле [35]:

$$C_{LOD} = \frac{3C}{I_{NET}} \sqrt{I_b}, \quad (5)$$

где I_{NET} – разность между средним значением интенсивности, измеренной на месте аналитической линии, и интенсивностью фона I_b ; C – концентрация определяемого элемента в некотором СО. Оцененные пределы обнаружения для Ga, Hf и Ta составили, соответственно (в ppm): 1.6, 4.3, 2.6.

Планирование эксперимента для оценки метрологических характеристик разработанной методики проведено по двухфакторной схеме дисперсионного анализа [30, 31]. Использованы СО и приготовленные искусственные смеси, представленные редкоземельными рудами, концентратами, горными породами разнообразного состава, не участвующие при построении градуировочной кривой, концентрации в которых распределяются по всему диапазону определяемых содержаний. Согласно оценке однородности дисперсии по критерию Кохрена и Фишера, выборочные дисперсии можно считать однородными. Таким образом, результаты определений содержаний соседних диапазонов Ga, Hf и Ta можно объединить в одну статистическую совокупность. В общую совокупность были сведены следующие табличные диапазоны (в ppm): для Ga первый диапазон 5-9.9 и 10-19.9 и второй – 20-49.9, 50-99.9; для Hf соединили три соседних диапазона: 50-99.9, 100-199.9 и 200-499.9; для Ta первый диапазон объединенных содержаний – 50-99.9, 100-199.9, 200-499.9 и второй – 500-

999.9, 1000-1999.9, 2000-4999.9. В табл. 5 приведены рассчитанные метрологические характеристики методик количественного определения Ga, Hf и Ta. При оценке статистической значимости систематической погрешности по t -критерию и по критерию «ничтожных погрешностей» было установлено, что она не вносит вклад в точность измерений. Для исследованных диапазонов содержаний рассчитаны запасы точности. Точность определения содержаний Ga в объединённых диапазонах от 5 до 19.9 и от 20 до 49.9 ppm соответствует требованиям, предъявляемым к методикам I и III категории точности, соответственно. Для вычисленного значения запаса точности определения Hf для диапазона содержаний от 20 до 49.9 ppm и для объединённого диапазона от 50 до 199.9 ppm соблюдается условие, характеризующее методику I категории точности, а для диапазона от 200 до 499.9 ppm – II категории точности. Методика анализа при определении содержаний Ta соответствует III категории точности.

С помощью разработанной методики выполнено количественное определение концентраций Ga, Hf и Ta в 120 образцах редкоземельных руд; диапазон содержаний определяемых элементов составил, соответственно (в ppm): 1.6 – 174, 4 – 1950, 2 – 1900. Для образцов с содержанием гафния, превышающим максимальную для этой методики концентрацию (960 ppm), проведена дополнительная подготовка проб путём разбавления оксидом кремния до содержаний, входящих в указанный калибровочный диапазон.

Заключение

Разработана методика количественного определения малых содержаний Ga, Hf и Ta в редкоземельных рудах с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра S8 TIGER. Выполнена экспериментальная оценка вклада в интенсивности используемых аналитических линий излучения характеристических линий Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu. Выбраны оптимальные параметры возбуждения и условия регистрации излучения исследуемых элементов. Подготовка проб заключается в прессовании измельчённого менее 0.075 мм порошка на подложке из борной кислоты. Коррекция на влияние матрицы выполняется с помощью уравнений множественной регрессии, включающих параметры, учитывающие фон и наложение линий. Проведённые метрологические исследования показали, что точность определения содержаний Ga, Hf и Ta по разработанной методике соответствует требованиям, предъявляемым к методикам I-III категории точности в зависимости от диапазона определяемых концентраций. Предел обнаружения Ga, Hf и Ta составил соответственно, ppm: 1.6, 4.3, 2.6.

Представленные методики успешно применяются в ЦКП «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН для рутинного анализа геологических образцов различного состава.

Таблица 5

Метрологические характеристики методики количественного определения Ga, Hf, Ta

Table 5

Metrological characteristics of the techniques for the quantification of Ga, Hf, Ta

Элемент	Диапазон концентраций, ppm	$\tilde{\sigma}_{\Sigma,r}, \%$	$d_{r,ecs}$	$d_{r,t}$	t_{ecs}	t_t	Z_{ecs}	K_t
Ga	5 – 9.9	3.07	2.66	8.3	5.49	2.02	6.52	I
	10 – 19.9			6.9			5.48	
	20 – 49.9	14.1	4.91	5.94	1.33	2.06	1.27	III
	50 – 99.9			4.95			1.06	
Hf	20 – 49.9	8.8	4.94	9.9	1.95	2.18	3.42	I
	50 – 99.9	6.5	4.9	9.9	3.68	2.06	3.22	I
	100 – 199.9			9.5			3.08	
	200 – 499.9			8.15			2.65	
Ta	50 – 99.9	14.0	2.93	8.58	1.03	2.06	1.86	III
	100 – 199.9			6.93			1.5	
	200 – 499.9			5.94			1.29	
	500 – 999.9	7.0	1.9	4.62	1.33	1.98		
	1000 – 1999.9			3.63		1.57		
	2000 – 4999.9			2.58		1.21		

Примечания: $\tilde{\sigma}_{\Sigma,r}$ – суммарное среднее квадратическое отклонение относительной погрешности; $d_{r,ecs}$ – систематическая составляющая относительной погрешности определения; $d_{r,t}$ – допустимое среднее квадратическое отклонение относительной погрешности; t_{ecs} – рассчитанный критерий Стьюдента; t_t – табличный критерий Стьюдента; Z_{ecs} – запас точности результатов определения; K_t – категория точности анализа.

Благодарности

Основные научные результаты получены с использованием материально-технической базы Центра коллективного пользования ИЗК СО РАН «Геодинамика и геохронология», г. Иркутск при частичной поддержке РФФИ.

Acknowledgements

Basic scientific results were obtained using the technical base of the center for the collective use IEC SB RAS "Geodynamics and geochronology", Irkutsk and supported in part by the project No. 14-05-00573 RFBR..

ЛИТЕРАТУРА

- Suvorova D.S., Khudonogova E.V., Revenko A.G. X-ray Fluorescence Determination of Ga, Hf, and Ta in Rare-Earth Ores using S8 TIGER Spectrometer // Proc. IV Conf. on X-Ray Analysis (June, 2015, Ulaanbaatar, Mongolia), University Press. P. 85-86.
- Purev Z., Revenko A., Damdinsuren B. Report on the Fourth International Conference on X-ray Analysis in Mongolia // X-Ray Spectrom. 2016. V. 45, № 4. P. 194-196.
- Удоканское медное и Катугинское редкометальное месторождения Читинской области России. / В.В. Архангельская [и др.]. Чита, 2004. 520 с.
- Genesis of the Katugin rare-metal ore deposit: Magmatism versus metasomatism / E.V. Sklyarov [et al.] // Russ. J. of Pac. Geol. 2016. V.10. P. 155-167.
- Фториды и фторкарбонаты в породах катугинского комплекса (Восточная Сибирь) как индикаторы геохимических условий минералообразования / В.Б. Савельева

[и др.] // Записки Российского минералогического общества. 2016. Ч. CXLV (145). № 2. С. 1-19.

- Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1984. 227 с.
- Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.
- Борходоев В.Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. 279 с.
- Бахтияров А.В., Савельев С.К. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та. 2014. 132 с.
- Вайнштейн Э.Е., Шевалеевский И.Д., Штауберг И.Ф. К методике рентгеноспектрального определения гафния в циркониевых минералах и концентратах // Журн. аналит. химии, 1955, Т. 10, № 1. С. 14-19.
- Ильин Н.П., Кахана М.М. Рентгеноспектральное флуоресцентное определение циркония и гафния // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24, № 2. С. 199-204.
- Донец Ю.Т., Слуцкий М.А. Рентгеноспектральное определение низких содержаний тантала в порошковых пробах // Журн. аналит. химии, 1970, Т. 25, № 1. С. 192-194.
- Россоха Л.А., Рехколайн Г.И. Рентгенофлуоресцентное определение малых содержаний тантала в растворах // Аппар. и мет. рентг. анализа. Л.: СКБРА. 1971. Вып. 8. С. 100-103.
- Абдулин С.Ф., Титов М.В., Лукашевский В.В. Внедрение рентгенорадиометрического анализа по К-скачке поглощения для контроля содержания тантала в продуктах обогащения // Аппар. и мет. рентг. анализа. Л.: Машиностроение. 1972. Вып. 10. С. 154-157.

15. Рентгеноспектральное определение ниобия и тантала способом внутреннего стандарта / В.Г. Оболянинова [и др.] // *Аппар. и мет. рентг. анализа*. Л.: Машиностроение. 1974. Вып. 13. С. 131-139.
16. Выбор оптимальных условий рентгеноспектрального определения тантала способом внутреннего стандарта / В.Г. Оболянинова [и др.] // *Журн. аналит. химии*. 1974. Т. 29, № 6. С. 1160-1164.
17. Выбор оптимальных условий рентгеноспектрального анализа способом внутреннего стандарта и использование их при аттестации стандартных образцов / В.Г. Оболянинова [и др.] // *Журн. аналит. химии*. 1976, Т. 29, № 12, С. 2409-2417.
18. Боченин В.И. Радиоизотопное рентгенофлуоресцентное определение Zr, Nb, Та в промышленных материалах // *Заводск. лаборатория*, 1976. Т. 42, № 6. С. 686-687.
19. Рентгенофлуоресцентный анализ порошковых проб горных пород. Определение тория, урана, циркония и гафния / Адамчук И.П. [и др.] // *Журн. аналит. химии*. 1977. Т. 32, № 2. С. 321-326.
20. Рентгенофлуоресцентный анализ руд и концентратов редких металлов с изготовлением стекловидных излучателей в тиглях из стеклоуглерода / Малютина Т.М. [и др.] // *Журн. аналит. химии*. 1983. Т. 38, № 12. С. 2136-2142.
21. Современное состояние аналитической химии тантала / Антонович В.П. [и др.] // *Журн. аналит. химии*. 1991. Т. 46, № 1. С. 19-37.
22. Современные методы определения циркония и гафния, ниобия и тантала / Антонович В.П. [и др.]. Одесса: ФХИ им. А.В. Богатского, 2001. 152 с.
23. Макарский И.В., Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ редкоземельных руд на спектрометре с полупроводниковым детектором // *Аналитика и контроль*. 2000. Т. 4, № 5. С. 437-446.
24. Brown P.M., Fanus W.E. // *Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, La, 25 Febr.-1 March, 1985. / *РЖХимия*, 1986. ЗГ322.
25. Nakayama K., Shibata Y., Nakamura T. Glass beads/x-ray fluorescence analyses of 42 components in felsic rocks // *X-Ray Spectrom.* 2007. V. 36, № 2, P. 130-140.
26. Govindaraju K. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards // *Geostand. Newslett. Spec. Iss.* 1994. V. 18. P. 1-158.
27. Imai N, Terashima S, Itoh S, Ando A. 1998 Compilation of Analytical Data for Five GSJ Geochemical Reference Samples: The "Instrumental Analysis Series" // *Geostand. Newslett.* 1999. V. 23. Issue 2. P. 223-250.
28. 1992 compilation of analytical data for rare-earth elements, scandium, yttrium, zirconium and hafnium in twenty-six GSJ reference samples / S. Itoh [et al.] // *Bull. Geol. Surv. Japan*. 1992. V. 43, № 2, P. 659-733.
29. Ichikawa S., Onuma H., Nakamura T. Development of undersized (12.5 mm diameter) low-dilution glass beads for X-ray fluorescence determination of 34 components in 200 mg of igneous rock for applications with geochemical and archeological silicic samples // *X-Ray Spectrom.* 2016. V. 45, № 1. P. 34.
30. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии: учебное пособие. Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. 346 с.
31. ОСТ 41-08-205-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение. М., 2004. 105 с.
32. Суворова Д.С., Худоногова Е.В., Ревенко А.Г. Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения содержания Та в горных породах разнообразного состава // *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18, № 1. С. 23-30.
33. SPECTRA^{plus}. Программное обеспечение для рентгеновских спектрометров. Версия 2.2.3.1. Карлсруэ, Bruker AXS GmbH, 2010. 495 с.
34. Арнаутов Н.Н. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: Метод. Рекомендации. Новосибирск: Наука. Сиб. отд. 1987. 204 с.
35. Schramm R. X-Ray Fluorescence Analysis: Practical and Easy. Bedburg-Hau: FLUXANA, 2012. 97 P.

REFERENCES

- Suvorova D.S., Khudonogova E.V., Revenko A.G. X-ray Fluorescence Determination of Ga, Hf, and Ta in Rare-Earth Ores using S8 TIGER Spectrometer. *Proc. IV Conf. on X-Ray Analysis*. Ulaanbaatar, University Press, 2015, pp. 85-86.
- Purev Z., Revenko A., Damdinsuren B. Report on the Fourth International Conference on X-ray Analysis in Mongolia. *X-Ray Spectrom.*, 2016. vol. 45, no. 4, pp. 194-196. doi: 10.1002/xrs.2690.
- Arhangel'skaja V.V., Bykov Ju.V., Volodin R.N. Narkeljun L.F., Skurskij M.D., Trubachev A.I., Chechetkin B.C. *Udokanskoe mednoe i Katuginskoe redkometal'noe mestorozhdeniia Chitinskoi oblasti Rossii*. [Copper Udokansk and rare metal Katuginsk deposits of the Chita region of Russia] Chita, 2004. 520 p. (in Russian).
- Sklyarov E.V., Gladkochub D.P., Kotov A.B., Starikova A.E., Sharygin V.V., Velikoslavinsky S.D., Larin A.M., Mazukabzov A.M., Tolmacheva E.V., Khromova E.A. Genesis of the Katugin rare-metal ore deposit: Magmatism versus metasomatism. *Russ. J. of Pac. Geol.*, 2016, vol. 10, is. 3, pp. 155-167. doi:10.1134/S1819714016030064.
- Savel'eva V.B., Bazarova E.P., Khromova E.A., Kanakin S.V. [Fluoride and fluorocarbonate in the rocks Katugin complex (East Siberia) as indicators of geochemical conditions of formation of minerals]. *Zapiski RMO* [Proceedings of the Russian Mineralogical Society], 2016, vol.145, no. 2, pp. 1-19 (in Russian).
- Afonin V.P., T.N. Gunicheva, L.F. Piskunova *Rentgenofluorestsentyi silikatnyi analiz* [X-Ray fluorescence silicate analysis]. Novosibirsk: Nauka Publ., Sib. branch, 1984. 227 p. (in Russian).
- Revenko A.G. *Rentgenospektral'nyi fluorestsentyi analiz prirodnykh materialov* [X-ray Spectral Fluorescence Analysis of Natural Materials]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1994. 264 p. (in Russian).
- Borkhodoev V.Ia. *Rentgenofluorestsentyi analiz gornykh porod sposobom fundamental'nykh parametrov* [X-ray fluorescence analysis of rocks by fundamental parameter method]. Magadan: NEISRI FEB RAS Publ., 1999. 279 p. (in Russian).
- Bahtiarov A.V., Savel'ev S.K. *Rentgenofluorestsentyi analiz mineral'nogo syr'ya*. [X-ray fluorescence analysis of the mineral raw material]. SPb.: S.-P. Univ. Publ. 2014. 132 s. (in Russian).
- Vainshtein E.E., Shevaleevskii I.D., Shtauberg I.F. [About technique of x-ray spectral determination of the hafnium contents in zirconium minerals and concentrates]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [J. Anal. Chem.], 1955, vol. 10, no. 1, pp. 14-19 (in Russian).
- Il'in N.P., Kakhana M.M. [X-ray spectral fluorescence determination of zirconium and hafnium contents]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [J. Anal. Chem.], 1969, vol. 24, no. 2, pp. 199-204 (in Russian).
- Donec Iu.T., Slutskin M.A. [X-ray spectral determination of low tantalum content in the powdered samples]. *Zhurnal*

- analiticheskoi khimii* [J. Anal. Chem.], 1970, vol. 25, no. 1, pp. 192-194 (in Russian).
13. Rossokha L.A., Rekhkolainen G.I. [X-ray fluorescence determination of low tantalum content in solutions]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza* [Instruments and X-ray analysis methods], 1971, iss. 8. pp. 100-103 (in Russian).
 14. Abdulin S.F., Titov M.V., Lukashevskii V.V. [Application of X-ray radiometric analysis using K-absorption jump for control of tantalum content in the concentrates]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza* [Instruments and X-ray analysis methods], 1972, iss. 10. pp. 154-157 (in Russian).
 15. Obol'ianinova V.G., Popova V.I., Smagunova A.N., Losev N.F. [X-ray spectral determination of niobium and tantalum by internal standard method]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza* [Instruments and X-ray analysis methods], 1974, iss. 13. pp. 131-139 (in Russian).
 16. Obol'ianinova V.G., Smagunova A.N., Pavlinskii G.V., Losev N.F. [Choice of optimal conditions for X-ray spectral determination of tantalum by internal standard method]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [J. Anal. Chem.], 1974, vol. 29, no. 6, pp. 1160-1164 (in Russian).
 17. Obol'ianinova V.G., Savchenko O.M., Khrenova G.P., Smagunova A.N., Losev N.F., Lontsikh S.V. [Choice of optimal conditions of X-ray spectral analysis using internal standard method and their application to approval of reference standards]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [J. Anal. Chem.], 1976, vol. 29, no. 12, pp. 2409-2417 (in Russian).
 18. Bochenin V.I. [Radioisotope X-ray fluorescence determination of Zr, Nb, Ta contents in industrial materials]. *Zavodskaya Laboratoriya*. [Ind. Lab.], 1976, vol. 42, no. 6. pp. 686-687 (in Russian).
 19. Adamchuk I.P., Pachadzhyanov D.N., Mel'nikova N.D., Vainberg V.I. [X-ray fluorescence analysis of the powdered samples of rocks. Determination of thorium, uranium, zirconium and hafnium contents]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [J. Anal. Chem.], 1977, vol. 32, no. 2, pp. 321-326 (in Russian).
 20. Maliutina T.M., Sharova N.A., Makarova R.F., Shestakov V.A., Shvartsman S.L. [X-ray fluorescence analysis of rare metals ores and concentrates with preparation glass beads in the glassy carbon crucibles]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [J. Anal. Chem.], 1983, vol. 38, no. 12, pp. 2136-2142 (in Russian).
 21. Antonovich V.P., Vinarova L.I., Chernysheva M.A., Stoianova I.V., Golik N.N. [The current state of analytical chemistry of tantalum]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [J. Anal. Chem.], 1991, vol. 46, no. 1. pp. 19-37 (in Russian).
 22. Antonovich V.P., Mandzhaladze O.V., Vinarova L.I., Stoianova I.V., Serbinovich V.V. *Sovremennye metody opredeleniia tsirkoniia i gafniia, niobiia i tantala*. [Modern methods for the determination of zirconium and hafnium, niobium and tantalum]. Odessa: Phys. Chem. Inst. Publ., 2001. 152 p. (in Russian).
 23. Makarskii I.V., Revenko A.G. [X-ray fluorescence analysis of rare earth ores using spectrometer with semiconductor detector]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2000, vol. 4, no 5. pp. 437-446. (in Russian).
 24. Brown P.M., Fanus W.E. The XRF determination of tantalum in pegmatite ores using lithium metaborate fusion. *Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., New Orleans, La, 25 Febr. – 1 March, 1985. I Referativnyj Zhurnal. Khimiia* [Abstract journal. Chemistry], 1986.
 25. Nakayama K., Shibata Y., Nakamura T. Glass beads/x-ray fluorescence analyses of 42 components in felsic rocks. *X-Ray Spectrom.*, 2007, vol. 36, no. 2, pp. 130-140. doi: 10.1002/xrs.936.
 26. Govindaraju K. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostand. Newslett., Spec. Iss.*, 1994, vol. 18, pp. 1-158. doi:10.1046/j.1365-2494.1998.53202081.x-i1
 27. Imai N., Terashima S., Itoh S., Ando A. 1998 Compilation of Analytical Data for Five GSJ Geochemical Reference Samples: The "Instrumental Analysis Series". *Geostand. Newslett.*, Iss. 2, 1999, vol. 23, pp. 223-250.
 28. Itoh S., Terashima S., Imai N., Kamioka H., Mita N., Ando A. 1992 compilation of analytical data for rare-earth elements, scandium, yttrium, zirconium and hafnium in twenty-six GSJ reference samples. *Bull. Geol. Surv. Japan.*, 1992, vol. 43, no. 2, pp. 659-733.
 29. Ichikawa S., Onuma H., Nakamura T. Development of undersized (12.5 mm diameter) low-dilution glass beads for X-ray fluorescence determination of 34 components in 200 mg of igneous rock for applications with geochemical and archeological silicic samples. *X-Ray Spectrom.*, 2016, vol. 45, no. 1, pp. 34-47. doi: 10.1002/xrs.2652.
 30. Smagunova A.N., Karpukova O.M. *Metody matematicheskoi statistiki v analiticheskoi khimii: uchebnoe posobie* [Methods of Mathematical Statistics in Analytical Chemistry: a textbook]. Rostov-on-Don, Phenix Publ., 2012. 346 p. (in Russian).
 31. OST 41-08-205-04. *Standart otrasli. Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Metodiki kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Razrabotka, attestatsiia, utverzhdenie* [Industry Standard 41-08-205-04. The industry standard. Quality control of analytical work. Methods of quantitative chemical analysis. Development, certification, confirmation]. Moscow, Standard Publ., 2005. 96 p. (in Russian).
 32. Suvorova D.S., Khudonogova E.V., Revenko A.G. [Development of technique for the determination of Ta concentration in rocks of different composition by X-ray fluorescence] *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2014, vol. 18. no 1. pp. 23-30. (in Russian).
 33. SPECTRA^{plus}. Software Package for X-ray Spectrometers. Version 2.2.3.1. Karlsruhe, Bruker AXS GmbH, 2010. 495 p.
 34. Arnautov N.N. *Standartnye obraztsy khimicheskogo sostava prirodnykh mineral'nykh veshchestv: Metod. Rekomendatsii* [Standard samples of chemical composition of natural minerals: Method. Recommendations]. Novosibirsk, Nauka, 1987. 204 p. (in Russian)
 35. Schramm R., X-Ray Fluorescence Analysis: Practical and Easy, Bedburg-Hau: FLUXANA Publ., 2012, 97 p.