

УДК 543.422.8

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ В ГЕОЛОГИИ: ПОДГОТОВКА ПРОБ И СПОСОБЫ АНАЛИЗА

© 2008 А. Г. Ревенко¹

Рассмотрено состояние проблемы применения РФА для исследования геологических образцов. Отмечено существенное улучшение возможностей серийной рентгеноспектральной аппаратуры. Снизилась пределы обнаружения для большинства элементов. Обычным стало определение содержания С, О и F в горных породах. Для последнего десятилетия характерно бурное развитие рентгеновской оптики, детекторов и источников возбуждения. Предложены конструкции микро-РФА спектрометров различного назначения. Минимальный размер фокусного пятна таких спектрометров 10-20 мкм. Предложено несколько моделей спектрометров для сканирования кернов морских отложений на борту плавающего судна непосредственно после их извлечения из воды. Совершенствуется методическое обеспечение для определения содержания основных и следовых элементов в горных породах и рудах. Обсуждены возможности определения химического состава индивидуальных флюидных включений.

Введение

Применение рентгеноспектрального анализа (РСА) для исследования геологических образцов – одна из традиционных его задач. В обзоре рассмотрен прогресс, достигнутый в этой области за последние годы. Автор старался ограничиться во временных рамках последнего десятилетия. Тем не менее, получился внушительный список просмотренных публикаций – более 200 статей [1].

Варианты РСА

В настоящее время при исследовании геологических образцов широко используются следующие варианты РСА: электронно-зондовый микроанализ (EPMA), установки с протонным возбуждением (PIXE) и с полным внешним отражением (TXRF), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), энергодисперсионные рентгеновские анализаторы (ЭДРФА), РФА с использованием для возбуждения флуоресценции исследуемого образца синхротронного излучения (СИРФА), РФА с использованием капиллярной оптики (микро-РФА). Каждый из этих вариантов имеет свои преимущества и недостатки. В некоторых случаях только комплексное использование возможностей нескольких вариантов позволяет ответить на поставленные исследователями геологами или геохимиками вопросы. Ориентировочные данные по ежегодному числу публикаций для отдельных вариантов РСА можно найти в обзоре Injuk J. и Van Grieken R. [2]. Различные аспекты применения РСА в геологии рассмотрены в монографиях [3-9] и обзорах [1, 10-20]. Основное внимание в настоящей работе уделено способам подготовки проб к анализу и применяемым способам перевода измеренных интенсивностей аналитических линий в концентрации определяемых элементов для варианта РФА.

Возможности серийной аппаратуры для РФА

За последнее десятилетие был сделан удивительный и впечатляющий прогресс в методологических и инструментальных аспектах рентгеновской спектрометрии. Этот прогресс включает важные технологические усовершенствования процесса возбуждения рентгеновского излучения (вращающийся анод, микрофокусные трубки, источники синхротронного излучения третьего поколения), конструирование и производство новых детекторов, а также значительные успехи в рентгеновской оптике (например, многослойные кристаллы и рентгеновские капилляры), использование синхротронного излучения для микрорентгенофлуоресцентного анализа и компьютерные методы. Всё это привело к усовершенствованию аналитической службы и новым применениям, а также к перспективе резкого усиления потенциала аналитических методов на основе рентгеновского излучения в ближайшем будущем.

¹ Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128. E-mail: xray@crust.irk.ru

Существенно улучшились возможности серийной рентгеноспектральной аппаратуры. Снизилась область обнаружения для большинства элементов. Обычным стало определение содержаний С, О и F в горных породах. Для последнего десятилетия характерно бурное развитие рентгеновской оптики, детекторов и источников возбуждения. Несколько исследовательских групп и фирм, выпускающих аналитическое оборудование, использовали комбинации маломощных рентгеновских трубок, фокусирующих капиллярных линз и детекторов с термоэлектрическим охлаждением и предложили конструкции микро-РФА спектрометров различного назначения. Минимальный размер фокусного пятна таких спектрометров 10-20 мкм. Всё это и позволило обеспечить своего рода прорыв в рассматриваемой области исследований.

На рис. 1 представлены изображения полированного толстого образца - включения в пироксените (Канада) [21], полученные С.Г. Руан и др. с использованием СИРФА. Область сканирования $1 \times 0.85 \text{ мм}^2$. Для каждого элемента отмечены средние содержания (в % или в ppm) и пределы обнаружения. Изображения показывают обрамления включения, и позволяют исследователям геохимикам делать выводы о геологических процессах. Этот рисунок иллюстрирует возможности рентгеновского флуоресцентного микронзонда.

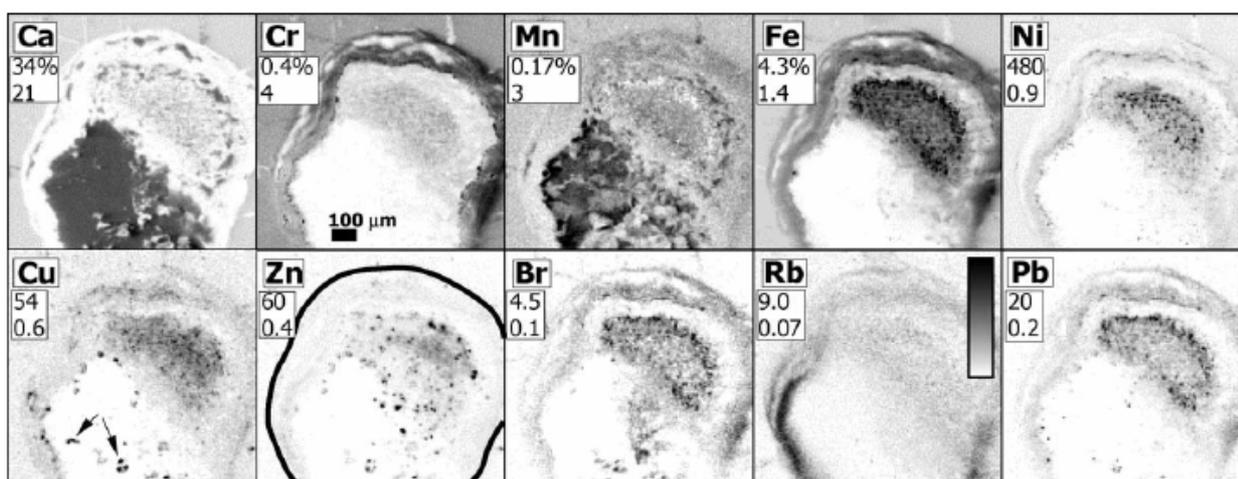


Рис. 1. Изображения включений в пироксените. Область сканирования $1 \times 0.85 \text{ мм}^2$, использован пучок фотонов диаметром 1.5 мкм [21].

Совершенствование методического обеспечения

Методическое обеспечение для определения содержаний основных и следовых элементов в горных породах и рудах постоянно совершенствуется. Далее приведены некоторые из результатов, полученных для горных пород в Аналитическом Центре Института земной коры СО РАН, г. Иркутск.

Разработка методик в АЦ ИЗК СО РАН. В течение последних 18-ти лет в Аналитическом центре ИЗК СО РАН накоплен фактический материал по применению РФА для количественного определения содержаний основных (спектрометр СРМ-25) и примесных (S, Cl, V, Cr, Co, Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, La, Ce, Pb, Th, U; спектрометры ВРА-30 и энергодисперсионный спектрометр с поляризатором) элементов [5, 22-28]. В работах [6, 15, 20, 27] представлены результаты расчёта относительных удельных интенсивностей для K_{α} -линий элементов от Na до Nb и L_{α} -, $L_{\beta 1}$ -линий элементов от Ba до U. Оценка взаимных влияний элементов выполнена для изверженных, метаморфических, карбонатных и фосфатных горных пород, почв и донных отложений. Были установлены пределы изменения относительных удельных интенсивностей исследуемых линий для горных пород разнообразного химического состава и происхождения. В [22, 34] представлены подобные данные для фосфоритов. С 2004 года по настоящее время разработаны и внедрены в аналитическую практику методики количественного определения содержаний P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, La, Ce, Nd, Pb, Th и U с использованием спектрометров нового поколения S4 EXPLORER и S4 PIONEER [29-37]. Многолетний опыт разработки и применения методик РФА для ряда элементов позволил достаточно быстро доработать применявшиеся ранее методики для автомати-

зированных спектрометров нового поколения с усовершенствованным программным обеспечением.

Диапазоны определяемых элементов на спектрометре S4 PIONEER (в %) составили: 0.01-2.15 для P_2O_5 , 0.0012-0.44 для S, 0.003-1.7 для Cl, 0.01-5.69 для K_2O , 0.09-10.0 для CaO, 0.005-2.7 для TiO_2 , 0.0003-0.04 для V, 0.0006-0.32 для Cr, 0.014-1.04 для MnO, 0.47-10 для Fe_2O_3 , 0.0002-0.0159 для Co, 0.0003-0.22 для Ni, 0.0004-0.074 для Cu, 0.0015-0.2 для Zn, 0.0004-0.2 для Rb, 0.0002-0.04 для Sn, 0.0019-0.32 для Ba, 0.0007-0.022 для La, 0.001-0.05 для Ce, 0.001-0.01 для Nd, 0.0004 - 230 для Pb, 0.0002-0.013 для Th и 0.0001-0.0063 для U. Практика показала, что для обеспечения приемлемой правильности целесообразно калибровать варианты методик для определённых типов горных пород. Например, мы выделяем обычно изверженные горные породы, карбонатные породы и отдельно почвы и отложения. Вследствие недостаточного количества стандартных образцов (СО) отдельных типов горных пород с аттестованными содержаниями конкретных элементов, возможно применение отдельных СО в разных вариантах методик. Стандартные образцы, используемые для калибровки отдельных определяемых элементов, выбирались из коллекции СО кислого, основного, ультраосновного, карбонатно-силикатного и карбонатного составов, имеющих в наличии в нашей лаборатории (>100 отечественных и зарубежных СО).

Выполнены предварительные исследования возможностей определения содержаний C, O и F для некоторых анализируемых материалов. Первоначально для образцов с большими концентрациями углерода (получены химическим обогащением углистых сланцев) разработана методика, в которой для поправок на взаимные влияния элементов дополнительно использована интенсивность аналитической линии SK_{α} . Введение этой поправки позволило снизить ошибки определения концентраций исследуемых элементов до приемлемого уровня. Определение содержаний углерода выполнено нами в диапазоне от 1 до 100 % [30, 37].

Экономичность методик анализа повышали следующим образом: 1. Увеличением числа элементов, определяемых одной методикой. 2. Уменьшением числа СО в данной калибровке. 3. Определением интенсивности рентгеновского фона для нескольких аналитических линий по результатам измерения для одной угловой позиции. 4. Оптимизацией условий измерения (выбор коллиматоров, фильтра и т.д.). 5. Оптимизацией времени измерения для каждой аналитической линии. Отметим, что спектрометр S4 PIONEER установлен в институте геохимии СО РАН, г. Иркутск и используется нами в рамках Центра коллективного пользования (~ 50 % рабочего времени) [38]. С 2005 г. на этом спектрометре нами ежегодно выполняется порядка 20 000 элементоопределений в год.

Тенденции в разработке методического обеспечения

Аналогично тому, как это проявляется в аналитической химии в целом, в РФА возрастает общее количество элементоопределений для геологических и экологических задач, а также относительная их доля в общем объёме выполняемых анализов. Для многоэлементного анализа рентгеноспектральным методом разработаны экологически чистые методики, не требующие растворения проб и утилизации осадков раствора, часто образующихся при использовании микрохимических методов. Помимо установления уровня концентраций различных элементов в природных материалах аналитики участвуют в исследованиях форм выноса и источников вредных загрязняющих среду компонентов, детальном изучении путей их миграции и зависимости от ряда факторов. Для исследований предъявляются весьма разнообразные объекты с широким диапазоном содержаний как определяемых, так и входящих в состав проб отдельных элементов. Для большинства контролируемых материалов происходит существенное расширение набора определяемых элементов. Эти грандиозные задачи в дополнение ко всему изменяются со временем и требуют оперативной доработки используемого методического обеспечения.

Арсенал используемых при РФА геологических проб способов анализа довольно разнообразен. Эти способы получили название классических. Информация по их применению при РФА геологических материалов представлена в заключительном разделе.

Приготовление проб к анализу

В рассматриваемый в обзоре период продолжалось совершенствование отдельных операций приготовления проб к анализу. Общая схема приготовления излучателей из материала горных пород для РФА представлена в монографии [6], в [39, 40] представлен детальный обзор этого этапа РФА, а в [9, 41] рассмотрены особенности отдельных приёмов подготовки проб для природных материалов, в том числе и горных пород. В работах [42-46] предложены методики предварительного концентрирования проб с последующим РФА. В [47-49] рассмотрены варианты учёта изменения массы пробы при сплавлении. Айсуева Т.С. и Гуничева Т.Н. [50] изучали влияние предварительной обработки образцов почв на точность аналитических данных, а в работах [9, 51] обсуждено влияние проблемы крупности зёрен для прессованных таблеток. Merkle R.K.W. и др. [52] изучали проблемы, возникающие при неполном растворении хромита в случае сплавления его с тетраборатом лития. Изменение формы уравнений и величин поправочных коэффициентов при РФА в случае излучателей промежуточной толщины исследованы Sitko R. [53, 54]. Отметим, что Макаровский И.В. [55, 56] успешно использовал постоянную навеску в 500 мг для таких излучателей. Применение нормировки интенсивности флуоресценции к интенсивности рассеянного излучения с целью учёта влияния влажности пробы предложено Ge L. и др. [57]. Такой приём широко используется при РФА пульповых материалов [58].

Можно выделить работу Bayon G. и др. [59], которые использовали для анализа отложений навеску в 200 мг. Проба измельчалась и из полученного материала прессовалась таблетка диаметром 8 мм. В работе обработаны данные, полученные с использованием большого количества образцов отложений за период с марта 2003 по октябрь 2004 г. Авторы определяли содержания основных (Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn и Fe), а также неосновных (Ba, Sr) элементов. Отмечено, что вполне удовлетворительные количественные данные для такого подхода получены для Mg, Ca, Ba и Sr. В литературе можно найти варианты методик РФА с использованием ещё меньшей навески. Например, Sole J. и Enrique P. [60] для определения содержаний калия в силикатных минералах с концентрацией K_2O от 1 до 13 % применяли сплавление 50 мг образца с тетраборатом лития в соотношении ~ 1:120. Напомним, что Nagger M.H. и др. ещё в 1970 г. [61] при определении содержаний SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO, CaO, MgO и K_2O ограничивались всего 5-8 мг пробы.

Горные породы [21-38, 47, 48, 53, 57, 59-96]

Борходоев В.Я. предложил систематизировать задачи количественного РФА горных пород с учётом ряда критериев [65]: значимости вклада отдельных элементов в матричные эффекты, относительного расположения характеристических линий рентгеновского спектра элементов по шкале длин волн, разрешающей способности рентгеновского спектрометра, а также геохимических связей и распространённости элементов в различных горных породах. В рамках одной задачи объединяются элементы, совместное определение которых предположительно обеспечит наилучшую правильность результатов анализа.

Проблемы, связанные с определением основных породообразующих элементов в горных породах различного происхождения рассмотрены в работах [38, 48, 64-75]. Определение содержаний неосновных и следовых элементов для разных целей выполнялось в [21-42, 76-96]. Практические проблемы, которые необходимо решить для получения информации о химическом составе космических объектов, обсуждены в работе [1].

Почвы и отложения [15, 23, 24, 29, 30, 34, 37, 44, 50, 57, 59, 64, 93, 97-142]

Гуничева Т.Н. и др. опубликовали серию работ по РФА почв [64, 106-112]. В [106] оценена степень взаимосогласованности отечественных СО почв и их согласованности с СО серии GSS (Китай), а также соответствие первых требованиям международного проекта по глобальному геохимическому картированию. Методика неструктивного РФА основных элементов, а также S, Ba, Sr и Zr разработана для почв, донных осадков, илов и рыхлых отложений [107, 108, 111]. Процедура учёта взаимных влияний элементов основана на α -коэффициентах, рассчитанных для гомогенных материалов (спектрометр СРМ-25). Влияние химического состава и содержания органического вещества для почв рассмотрено в [109]. Авторами предложен способ учёта

этих факторов при РФА гумусированных и геохимически контрастных почв. Федорин М.А. и др. [116] применили РФА с СИ для определения содержаний большой группы органофильных и терригенных элементов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, I, Cs, Ba, La, Ce, Pb, U) в образцах U-содержащих отложений Зап. Сибири. Представляет интерес проведённое авторами исследование возможности анализа в условиях существенного наложения линий L-серии U и аналитических линий Rb, Y, Nb и Mo с использованием для возбуждения флуоресценции монохроматического синхротронного излучения разной энергии (16.6, 20.3 и 45 кэВ). Такой подход использовался ранее при оценке способа учёта наложения (SnK_α и $\text{PbL}_{\beta 1}$; потенциалы на рентгеновской трубке 28 и 40 кВ [6, 143]).

Получаемые с использованием РФА данные служат основой для геохимического картирования. Созданы многочисленные карты распределения элементов как в Европе, так и во всём мире. Как локальные, так и региональные карты для почв и горных пород используются в геологоразведке и при исследованиях состояния окружающей среды. Reimann С. и др. [114] показали, что химический состав верхних и нижних (50-75 см) горизонтов сельскохозяйственных почв (ТОР и ВОТТОМ) обеспечивают основную информацию по региональному распределению основных и следовых элементов. Исследованные в этой работе территории (1 800 000 км²) охватывали 9 прибалтийских стран (Германия, Латвия, Литва, Норвегия, Польша, Россия, Финляндия, Швеция и Эстония) и Беларусь. Авторы отобрали и проанализировали по единой методике порядка 3 000 проб (сплавление с флюсом). Они использовали спектрометры с дисперсией по длинам волн PW 2400 и PW 1480. Получены весьма интересные данные. В большинстве случаев как для ТОР, так и для ВОТТОМ карт одни и те же районы соответствовали большим и малым содержаниям. На рис. 2 сделано сопоставление результатов определения отдельных элементов для верхних и нижних горизонтов почв. Существенное различие результатов определения P_2O_5 между ТОР и ВОТТОМ авторы объясняют тем, что P_2O_5 вносится в верхние слои почв как удобрение.

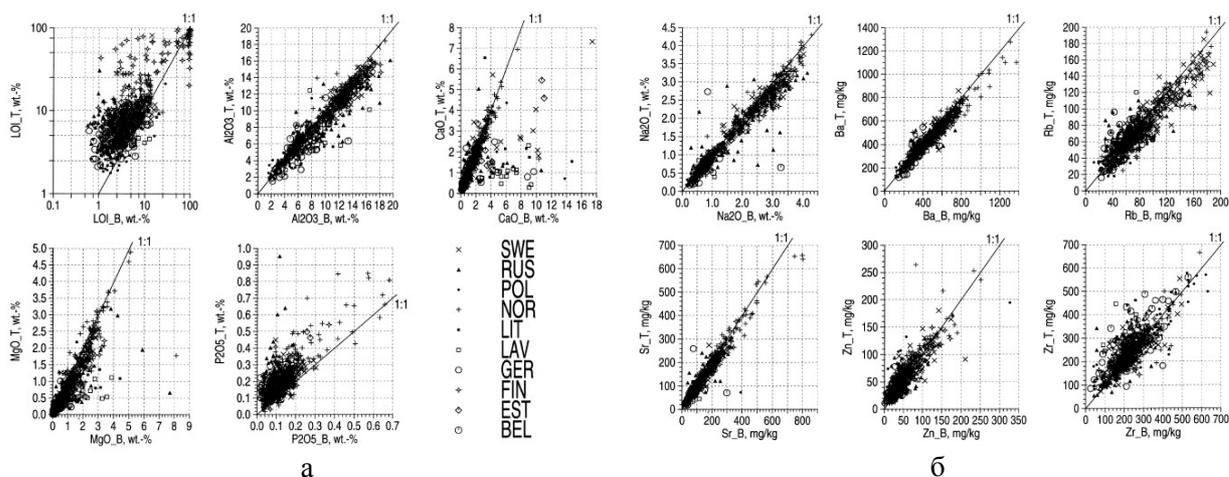


Рис. 2. Сопоставление результатов определения отдельных элементов для верхних (а) и нижних (б) горизонтов почв.

Предложено несколько моделей спектрометров для сканирования кернов морских отложений на борту плавающего судна непосредственно после их извлечения из воды [102, 137]. В работе Jansen J.H.F. и др. [102] использовали РФА установку, устойчивую к трудным погодным условиям. Метровый блок керна может быть отсканирован при шаге в 2 см за 1 час. Достигнуто минимальное разрешение в 1 мм. Теоретическое рассмотрение различных влияющих факторов в случае исследований мокрых кернов выполнено Kido Y. и др. в [137]. Российские исследователи вносят существенный вклад в решение этой задачи.

Руды [52, 55, 56, 144-168]

Макарский И.В. [55, 56] представил результаты исследований по разработке методики ЭДРФА руд Томторского месторождения (северо-запад Якутии), в состав которого входят ком-

плексные фосфорно-редкоземельно-редкометалльные руды с аномальными концентрациями Р (15-20 %), Nb (до 24 %), редких земель (до 40 %), Ba и Sr (до 10 %). Использовался аппаратный комплекс на основе Si(Li)-полупроводникового детектора с термоэлектрическим охлаждением. В разработанном для аналитического комплекса программном обеспечении использованы цифровой параболический фильтр, новый способ учёта вкладов соседних линий с учётом значимости влияния, способ оценки фона и модифицированное уравнение Лукас-Туса. Определяемые элементы: Mn, Fe, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Th. Результаты оценки разработанных методик позволили сделать вывод о незначимом систематическом расхождении получаемых с их помощью результатов с данными контрольных методик. Якубович А.Л. и Остроумов Г.В. применили для этих же руд ЭДРФА для определения лантаноидов, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Hf, Ta и W (способ гипотетических эталонов, предел определения от 0.01 до 0.002 %) [154].

В работе [145] применили ЭДРФА для определения содержаний примесей (Mn, Fe, Y, Zr, Nb, Sn, W) в ильменитовых рудах и продуктах их выщелачивания. Серию работ по исследованию возможностей ЭДРФА руд и продуктов их переработки выполнили исследователи из Турции [146-151, 166-168]. Ekinçi N. и др. разработали методики определения содержаний Ca, Ti, Fe, Sr и Ba в İkizdere- [150] и Sarikamis-рудах [151] (способ добавок). Nayak P.K. и др. [155-159] с помощью ЭДРФА в варианте с вторичным излучателем из Mo и PIXE анализировали Fe-руды (от 9 до 22 элементов). Castendyk D.N. и др. [160] для определения содержаний основных породообразующих элементов в образцах, отобранных в карьерах горных выработок, применяли сплавление с флюсом с добавкой оксида лантана (флюс Norrish) с последующим анализом с помощью сканирующего спектрометра SRS 3000. В полученные данные вводили поправки на потери при прокаливании при 950 °С. При определении содержаний 18 следовых элементов (от Sc до U) применяли прессованные с жидкой PVP-метилцеллюлозой таблетки. Результаты измерений на спектрометре SRS 3000 переводили в концентрации, применяя способ стандарта фона. Sokolov A.D. и др. [162] применили энергодисперсионный анализатор для контроля содержаний Cr и Fe в Fe-Cr рудах непосредственно на ленте конвейера. Поправки на колебания расстояния от пробы до детектора вводились нормировкой интенсивностей аналитических линий на интенсивность некогерентно рассеянного излучения рентгеновской трубки (Mo-фильтр толщиной 40 мкм на пути первичного излучения).

Специализированный энергодисперсионный рентгеновский спектрометр AZTEC для определения Au, Pt и U. Определение содержаний элементов платиновой группы – сложная аналитическая задача. Один из вариантов её решения на современном уровне предложили австралийские исследователи Robertson и др. [161]. Они разработали специализированный энергодисперсионный рентгеновский спектрометр AZTEC для определения Au, Pt и U в Южноафриканских рудах. Отметим, что вследствие ряда трудностей стандартные энергодисперсионные спектрометры очень редко применяются при определении содержаний этих элементов. Первое – это существенные наложения линий мешающих элементов при использовании L-

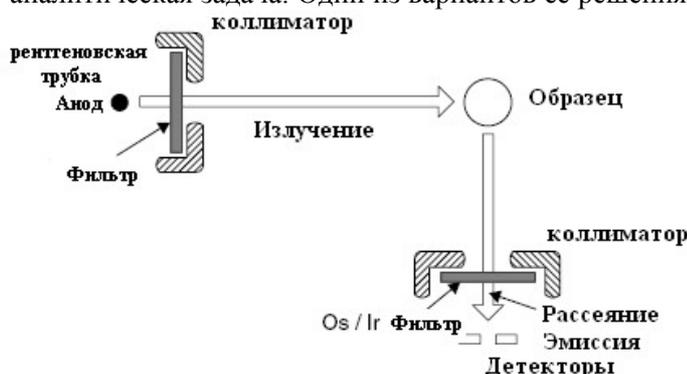


Рис. 3. Схематическая блок-схема установки AZTEC

линий Au и Pt. Второе – сравнительно малая проникающая способность рентгеновского излучения в этой области энергий. Из-за этого возникают трудности с обеспечением представительности проб и крупностью зёрен. Схематическая блок-схема установки AZTEC представлена на рис. 3. В рассматриваемой установке генератор и рентгеновская трубка позволяют работать в диапазоне потенциалов от 120 до 160 кВ (номинальная мощность 3 кВт). Анализируемый образец помещается в тонкостенную пластиковую трубку диаметром 20 мм и длиной 300 мм. Масса образца примерно 100 г. Рентгеновский пучок шириной 70 мм направляется на трубку с образцом, и при этом в образовании флуоресцентного излучения участвует примерно 30 г образца. Для уменьшения ошибки пробоотбора трубка при измерении перемещается, так что под излучение попадают различные зоны образца. Флуоресцентное излучение фильтруется Ir- или Os-

ралийские исследователи Robertson и др. [161]. Они разработали специализированный энергодисперсионный рентгеновский спектрометр AZTEC для определения Au, Pt и U в Южноафриканских рудах. Отметим, что вследствие ряда трудностей стандартные энергодисперсионные спектрометры очень редко применяются при определении содержаний этих элементов. Первое – это существенные наложения линий мешающих элементов при использовании L-

евым фильтрами (соответственно при измерении излучения Au или Pt). Фильтры устраняют мягкое излучение и повышают контрастность спектра в районе аналитических линий. Для регистрации излучения используется блок из 12 независимых детекторов из Ge высокой чистоты. Показания детекторов в дальнейшем усредняются. Установка укомплектована системой пробоподачи на 792 образца. Установка позволяла ежедневно измерять от 600 до 1200 образцов в зависимости от требуемой точности анализа. На рис. 4 показаны выбранные ROI для проведения анализа, а также проблемы наложения линий в случае определения платины. Авторы успешно преодолели возникающие проблемы и к 2004 г. в условиях производства проанализировано более 10 миллионов рудных образцов.

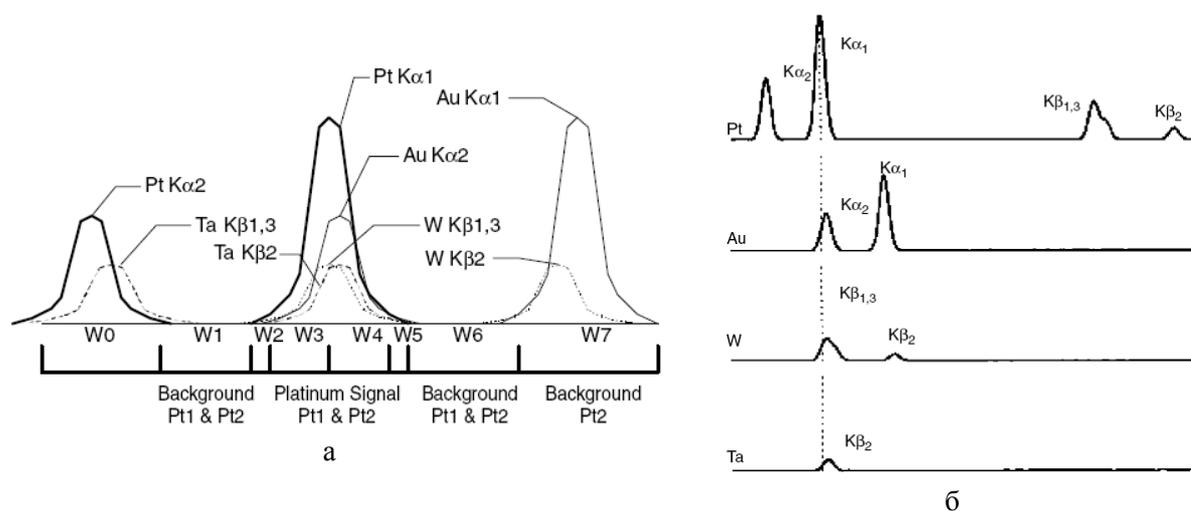


Рис. 4. Конфигурация EDS-окон для определения Pt (а) и наложение рентгеновских линий W, Ta и Au для Pt (б).

Флюидные включения [169-181]

Состав флюидов в горных породах земной коры даёт важную информацию для исследования взаимодействий флюида и горных пород. Флюидные включения являются непосредственными образцами древних флюидов во многих горных породах земной коры. Они считаются представителями флюида, присутствовавшего либо при росте минералов, либо при последующем зарастании трещин, заполненных флюидом. Многие природные минералы содержат несколько поколений флюидных включений, причём каждое является представителем отдельного гидротермального события.

В последнее десятилетие геохимии для выполнения количественного анализа простых флюидных включений взяли на вооружение рентгенофлуоресцентный зондовый микроанализ с синхротронным излучением (СИРФА). Преимуществами этого метода являются его неdestructивный характер, высокое пространственное разрешение и возможность многоэлементного анализа. В этот период были разработаны источники синхротронного излучения третьего поколения, которые раскрыли перспективу высоко чувствительного метода с возможными пределами обнаружения в sub-ppm диапазоне [1, 8, 9, 17, 20].

Исследования разных авторов показали эффективность СИРФА метода при определении ионных видов в синтетических и природных флюидных включениях (см. Vanko D.A. и Mavrogenes J.A. [170]). Однако методики расчёта, используемые для оценки концентраций элементов, создают две основные трудности и, как следствие, нужны альтернативные подходы для улучшения этих оценок. Во-первых, требуются поправки на самопоглощение рентгеновского излучения включённым флюидом и включающим минералом. Другой ограничивающий фактор, связанный с СИРФА, касается стандартизации измерений. Главной проблемой остаётся калибровка регистрируемых рентгеновских интенсивностей элементов. Для количественного анализа применяют разные методические подходы. Mavrogenes J.A. и др. [169] использовали кремнево-стеклянные капилляры, содержащие растворы с известным составом. В работе D.A. Vanko и др. [175] концентрации определялись с помощью тонкоплёночных стандартов с известным со-

ставом. Во всех случаях для оценки выходящего флуоресцентного излучения и поправки на самопоглощение предполагается упрощённая геометрия флюидного включения, характеризующаяся плоско-параллельными поверхностями. Эти методики калибровки также требуют точных оценок глубины и объёма флюидных включений. Во многих случаях неточность в таких оценках может вызвать значительные погрешности. Philippot P. и др. [171, 174] использовали один из элементов, присутствующих в растворе, в качестве внутреннего стандарта, установив, что интенсивность пика K_{α} рентгеновского излучения этого элемента соответствует известной концентрации, определённой с помощью других методов. Однако такой подход применим только к образцам, содержащим одно скопление флюидных включений. Цель исследования [176] заключалась в определении калибровочных методик, потенциально подходящих для всех образцов. Rickers K. и др. [177, 179] в качестве внутреннего стандарта использовали Cs, так как его содержание можно было определять с приемлемой правильностью без внесения поправок на поглощение. Важно также, что он присутствовал во всех исследуемых пробах.

К настоящему времени исследованы возможности определения химического состава индивидуальных флюидных включений. Такие оценки выполнены для варианта PIXE и СИ-РФА. В частности, в работе V. Menez и др. [176] определяли содержания основных (Cl, K, Ca, Fe, Mn) и следовых (Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Ba, Pb) элементов. Обсуждение полученных данных можно найти в работах [170-181].

Картирование [21, 91, 127, 182-207]

Рис. 1 иллюстрирует возможности рентгеновской микрофлуоресценции при исследовании включений в минералах. Это направление динамично развивается в последние годы. В работе Figueiredo M.O. и др. [182] кратко обсуждены проблемы, возникающие в ходе таких исследований, и представлены результаты, полученные авторами для образцов мусковита и лепидолита. Возможности и перспективы развития отдельных методов рассмотрены Ottolini L.P. [185]. Отметим, что метод PIXE использовали в работах [91, 186-188, 190]. Manceau A. и др. [188-196] тщательно исследуют происхождение и формы вхождения ряда элементов, в частности Mn, Fe, Ni, Zn, As, Ba и Pb в почвах и отложениях (чистых и загрязнённых). Помимо микро-РФА для решения этой задачи привлекаются сканирующая электронная микроскопия, EXAFS спектроскопия, μ -PIXE, μ -RBS, а также методы, основанные на поглощении и дифракции рентгеновского излучения.

Палеоклимат [97, 114, 115, 197-210]

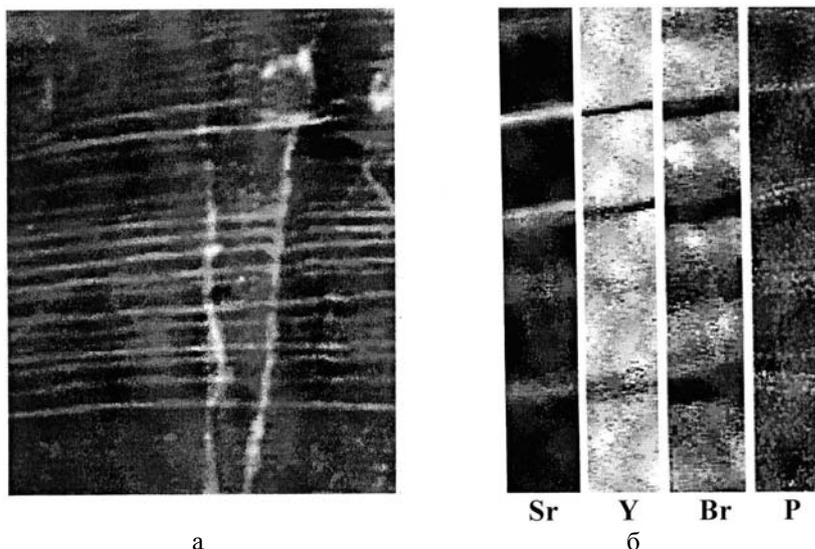


Рис. 5. Фотография годичных слоёв сталагмита (а) и карты распределения содержаний Sr, Y, Br и P.

Микро-СИРФА успешно применяют для получения информации о климатических изменениях и воздействии климата на окружающую среду и археологические материалы. С этой целью обычно определяют химический состав образцов донных отложений, например, со дна Байкала [97, 114, 115, 204-207, 210] или химический состав сталагмитов и других образований из пещер [197-203]. Представляют интерес данные, полученные при определении

содержаний P, Br, Sr, Y в образцах сталагмитов из одной альпийской пещеры Grotta di Ernesto [200]. На рис. 5 а представлена фотография годичных слоёв сталагмита из этой пещеры (опти-

ческий микроскоп), а на рис. 5 б показаны вариации содержаний Sr, Y, Вг и Р, зарегистрированные с помощью микро-СИРФА. Отобранные на глубине 1200 м образцы позволили оценить влияние солнечного излучения на земные процессы в голоцене!

Используемые способы анализа

В рассмотренных работах использовались следующие способы анализа: способ внешнего стандарта [23, 24, 62, 69, 75-77, 79, 89, 101, 104, 105, 118-121, 124-127, 137, 142, 143, 145, 146, 149, 153, 159-164, 168]; способ внешнего стандарта с поправкой на различие в поглощении вторичного излучения [80, 93]; способ внутреннего стандарта [108, 157, 176, 179, 182, 184, 231]; способ стандарта фона [23-32, 37, 40, 61, 66, 67, 77, 82, 83, 88, 91, 96, 157, 164, 166, 169, 227-229]; способ добавок [129, 154, 155, 170, 171]; регрессионный способ [36-40]; способ Lachance – Trail [66]; способ Lucas-Tooth-Pyne [55, 56, 73]; способ полуэмпирических поправок [61, 141]; способ теоретических поправок [23, 24, 111-115]; способ фундаментальных параметров [69, 72, 87, 96, 100, 103, 106, 109, 138, 139, 226]. Представляет интерес публикация Baryshev V.B. и др. [220], которые исследовали аналитические параметры экспериментальной SRXRF-станции вместе с программой, используемой для обработки спектра. Количественное определение содержаний элемента основано на нормировании на область комптоновского пика рассеяния (способ стандарта фона). Получено, что величины относительных стандартных отклонений S_r , характеризующие воспроизводимость результатов определения содержаний химических элементов для стандартного образца почвы СЧТ-3, в ряде случаев превышали 20 % (Sc – 34, Cr – 77, Co – 24, Ga – 83, Se – 230, Rb – 38). Для СИРФА и микро-РФА широко применяются варианты методик количественного анализа, основанные на калибровке по стандартным образцам сравнения – способ внешнего стандарта. Удовлетворительные результаты получаются при исследовании отношения концентраций, особенно для элементов с близкими атомными номерами. Успешно применяются способы внутреннего стандарта, стандарта фона и фундаментальных параметров. Другие способы применяются сравнительно редко. Типичной ошибкой, встречающейся в рассмотренных публикациях, является игнорирование общепринятого подхода к описанию особенностей используемых авторами способов анализа. Иногда информация о деталях применения конкретных способов анализа отсутствует полностью. Это уже отмечалось в работах [17, 20]. Способ внешнего стандарта естественно применять в случае исследования тонких образцов и образцов близкого химического состава. Необходимо отметить, что очень часто этот способ применяется без какого-либо обоснования или проверки. Некоторые авторы пренебрегают рекомендациями по применению классических способов РФА, выработанными предыдущими поколениями исследователей. Не всегда корректно применяется способ фундаментальных параметров. Так, очень часто он применяется в случае неоднородных образцов, хотя при этом используются соотношения, справедливые для гомогенных проб. Понятно, что такое отношение недопустимо при решении фундаментальных геологических проблем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Revenko A.G. X-ray fluorescence analysis in geology and ecology: modern possibilities // Proc. Intern. Conf. Contemp. Phys.-IV "ICCP-IV". Ulaanbaatar: University Press, 2007. P. 225-247.
2. Injuk J., Van Grieken R. Literature trends in X-ray emission spectrometry for the period 1990-2000 - a review // X-Ray Spectrom. 2003. V. 32, No. 1. P. 35-39.
3. Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск: Наука, 1977. 256 с.
4. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1984. 227 с.
5. Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. М.: Недра, 1985. 144 с.
6. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: ВО "Наука", Сиб. издательская фирма, 1994. 264 с.
7. Борходоев В.Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. 279 с.

8. X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances / Eds. K. Tsuji, J. Injuk and R. Van Grieken. Chichester: John & Wiley, 2004. 603 p.
9. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / B. Beckhoff, B. Kanngiesser, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff (Eds.). Springer, Berlin, Heidelberg, New York. 2006. 863 p.
10. Potts Ph. A perspective on the Evolution of Geoanalytical Techniques for Silicate Rocks // Geostandards Newsletter. 1998. V. 22, No. 1. P. 57-68.
11. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ следов вещества (обзор) // Заводская лаборатория. 1998. Т. 64, № 2. С. 16-24.
12. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ: состояние и тенденции развития (обзор) // Там же. 2000. Т. 66, № 10. С. 3-19.
13. Ревенко А.Г., Дабагов С.Б. Развитие рентгенофлуоресцентного анализа в России в 1999-2000 гг. (обзор) // Там же. 2002. Т. 68, № 5. С. 3-14.
14. Revenko A.G. X-Ray a Fluorescence Analysis: its present and future // Proc. of SPIE. 2002. V. 4765. P. 110-121.
15. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов // Proc. 1-st Intern. School on Contemporary Physics. Applied Nuclear Physics (Ulaanbaatar, Mongolia. 2000). Ulaanbaatar: University Press, 2002. P. 5-54.
16. Revenko A.G. X-ray fluorescence analysis in Russia: its present and perspective // Proc. 8th Analytical Russian-German-Ukrainian Symp. (ARGUS). 2003. P. 127-137.
17. Ревенко А.Г. Применение вариантов рентгенофлуоресцентного анализа с возбуждением синхротронным излучением и микрофлуоресценции с использованием капиллярной оптики: современное состояние и тенденции развития // Proc. Intern. Conf. "Intern. School on Contemporary Physics - ISCP-III ". Ulaanbaatar: МУИС-ийн Хэвдэх уйлдвэрт хэвлэв, 2005. P. 224-237.
18. Potts Ph.J., Ellis A.T., Kregsamer P. et al. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2006. 21. P. 1076-1107.
19. Szaloki I., Osan J., Van Grieken R.E. X-ray Spectrometry // Anal. Chem., 2006. Vol. 78. P. 4069-4096.
20. Revenko A.G. Specific features of X-ray fluorescence analysis techniques using capillary lenses and synchrotron radiation // Spectrochim. Acta. 2007. B 62. No. 7. P. 567-576.
21. Ryan C.G., Etschmann B.E., Vogt S. et al. Nuclear microprobe – synchrotron synergy: Towards integrated quantitative real-time elemental imaging using PIXE and SXRF // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2005. B 231. P. 183-188.
22. Худоногова Е.В., Черкашина Т.Ю., Ревенко А.Г. Опыт применения РФА при определении следовых элементов в фосфоритах // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, № 4. С. 409-416.
23. Revenko A.G. X-ray fluorescence analysis of rocks, soils and sediments // X-Ray Spectrometry. 2002. V. 31, No. 3. P. 264-273.
24. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород, почв и донных отложений // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 3. С. 231-246.
25. Ревенко В.А., Худоногова Е.В., Жалсараев Б.Ж., Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение некоторых следовых элементов в горных породах на энергодисперсионном спектрометре с поляризатором // Proc. 2-nd Intern. School on Contemporary Physics (Ulaanbaatar, Mongolia. 2002). Ulaanbaatar: University Press, 2002. P. 132-145.
26. Ревенко А.Г., Ревенко В.А., Худоногова Е.В., Жалсараев Б.Ж. Рентгенофлуоресцентное определение Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce в горных породах на энергодисперсионном спектрометре с поляризатором // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 4 С. 400-407.
27. Revenko V.A., Hudonogova E.V., Revenko A.G. Some Features of X-ray Fluorescence Determination of Trace Elements using an Energy Dispersive Spectrometer with the Polarizer // Proc. 8th Analytical Russian-German-Ukrainian Symp. (ARGUS). 2003. P. 138-146.
28. Штельмах С.И., Ревенко А.Г., Акулова В.В., Худоногова Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение Nb, Zr, Y, Sr, Rb в осадочных породах и почвах // В сб. "Структура, функционирование и эволюция горных ландшафтов Западного Прибайкалья". Иркутск, СО РАН, 2005. С. 112-118.

29. Худоногова Е.В., Ревенко А.Г., Акулова В.В., Штельмах С.И. Разработка методики определения оксида фосфора, серы и хлора в почвах и осадочных породах рентгенофлуоресцентным методом // Там же. Иркутск, СО РАН, 2005. С. 106-111.
30. Ревенко А.Г., Худоногова Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний неосновных и следовых элементов в различных типах горных пород, почв и отложений с использованием спектрометра S4 Pioneer // Укр. Хим. журнал. 2005. Т. 71, № 9-10, С. 39-45.
31. Revenko A.G., Hudonogova E.V., Budaev D.A., Cherkashina T.Yu. X-ray fluorescence determination of Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th and Pb in various types of rocks // Proc. of SPIE. X-Ray and Neutron Capillary Optics II. 2005. V. 5943. P. 132-142.
32. Ревенко А.Г., Будаев Д.А., Черкашина Т.Ю., Худоногова Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний рассеянных и некоторых основных элементов в алюмосиликатных горных породах с использованием спектрометра S4 EXPLORER // Proc. Intern. School on Contemporary Physics - III. Ulaanbaatar, 2005. P. 238-246.
33. Shtel'makh S.I., Revenko A.G. Determination of Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb contents in rocks using X-ray fluorescence analysis // Proc. Conf. on X-Ray Analysis, 2006, Ulaanbaatar, P. 89-96.
34. Cherkashina T.Yu., Khudonogova E.V., Revenko A.G., Letnikova E.F. Investigation of geochemical phosphorite characteristics of Bokson-Khubsugul Basin using X-ray fluorescence analysis // Ibid. P. 97-102.
35. Khudonogova E.V., Cherkashina T.Yu., Shtel'makh S.I., Revenko A.G. External quality evaluation of some element content determinations in GeoPT geological samples using X-ray fluorescence method // Ibid. P. 103-108.
36. Ревенко А.Г., Худоногова Е.В., Будаев Д.А., Черкашина Т.Ю. Рентгеноспектральное флуоресцентное определение Mo, Nb, Y, Sr, Rb, Zr, U, Th и Pb в алюмосиликатных горных породах // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. N.1. С. 71-79.
37. Ревенко А.Г. Применение рентгенофлуоресцентного анализа в геологии и экологии // В сб. "Современные проблемы геохимии, геологии и поисков месторождений полезных ископаемых". Матер. Междун. н. конф. 2007 г., Минск: Издат. центр БГУ, 2007, С. 81-82.
38. Ревенко А.Г., Финкельштейн А.Л., Гуничева Т.Н. Применение рентгенофлуоресцентного анализа в ЦКП Иркутского научного центра СО РАН // В кн. "Тез. докл. V Всерос. конф. по РСА. 2006. Иркутск: Институт геохимии СО РАН, ИЗК СО РАН, ИГУ. С. 93.
39. Blank A.B., Eksperiandova L.P., Specimen preparation in X-Ray fluorescence analysis of materials and natural objects // X-Ray Spectrom. 1998. V. 27, No. 3. P. 147-160.
40. Injuk J., Van Grieken R., Blank A. et al., Specimen preparation // In book: Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer, Berlin, Heidelberg, New York. 2006, Chapter 6. P. 411-432.
41. Ревенко А.Г. Подготовка проб природных материалов для рентгенофлуоресцентного анализа с дисперсией по энергии // Заводская лаборатория. 1994. Т. 60, № 11. С. 16-29.
42. Peralta-Zamora P., Cornejo-Ponce L., Bueno M.I.M.S., Martins J.W. Zirconium and hafnium determination by energy dispersive X-ray fluorescence with solid phase preconcentration // Talanta. 1997. V. 44. P. 811-816.
43. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Якушев А.И. и др. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение золота и платины в природных минеральных объектах с применением полимерного хелатного сорбента // Заводская лаборатория. 2003. Т. 69, № 9. С. 6-7.
44. Gordeeva V.P., Statkus M.A., Tsylin G.I., Zolotov Yu.A. X-ray fluorescence determination of As, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, V and Zn in natural water and soil extracts after preconcentration of their pyrrolidinedithiocarbamates on cellulose filters // Talanta. 2003. V. 61. P. 315-329.
45. Крюков С.В. Экстракционно-рентгенофлуоресцентное определение Au, Pt, Pd после вскрытия пробы методом пробирной плавки с сульфидно-никелевым коллектором: Автореф. дис. канд. хим. наук. Казань, 2004. 22 с.

46. Orescanin V., Mikelic L., Roie V., Lulic S. Determination of lanthanides by source excited energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) method after preconcentration with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) // *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 570. P. 277-282.
47. Дуймакаев Ш.И., Вершинин А.А., Дуймакаева Т.Г., Вершинин А.С. Рентгенофлуоресцентный анализ с учётом изменения массы пробы при сплавлении // *Заводская лаборатория.* 2002. Т. 68, № 12. С. 28-29.
48. Земцова Л.И., Симаков В.А. Учет поведения летучих компонентов при рентгенофлуоресцентном анализе горных пород с использованием сплавления // В сб. *Минеральное сырьё.* М.: ВИМС. 2000. № 8. С. 25-29.
49. Hettipathirana T.D., Grey N.A., Naidu R. Analysis of silicates using wavelength-dispersive x-ray fluorescence spectrometry for major elements: effects of loss elimination and catch-weights // *X-ray Spectrom.* 2004. V. 33, No. 2. P. 117-123.
50. Айсуева Т.С., Гуничева Т.Н. Оценка влияния предварительной обработки образцов на точность аналитических данных // *Аналитика и контроль.* 2000. Т. 4, № 2. С. 191-197.
51. Mzyk Z., Baranowska I., Mzyk J. Research on grain size effect in XRF analysis of pelletized samples // *X-Ray Spectrom.* 2002. V. 31, No. 1. P. 39-46.
52. Merkle R.K.W., Loubser M., Graser P.P.H. Incongruent dissolution of chromite in lithium tetraborate flux // *Ibid.* 2004. V. 33, No. 3. P. 222-224.
53. Sitko R. Empirical coefficients models for x-ray fluorescence analysis of intermediate-thickness samples // *Ibid.* 2005. V. 34, No. 1. P. 11-18.
54. Sitko R. Theoretical influence coefficients for correction of matrix effects in x-ray fluorescence analysis of intermediate-thickness samples // *Ibid.* 2006. V. 35, No. 6. P. 93-100.
55. Макарский И.В. Многокомпонентный рентгенофлуоресцентный анализ редкоземельных руд: Автореф. дис. канд. хим. наук. Иркутск, 1999. 19 с.
56. 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.
57. Ge L., Lai W., Lin Ya. Influence of and correction for moisture in rocks, soils and sediments on in situ XRF analysis // *X-ray Spectrom.* 2005. V. 34, No. 1. P. 28-34.
58. Володин С.А., Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ пульпы // *ЖАХ.* 1989. Т. 44, № 9. С. 1541-1555.
59. Bayon G., Pierre C., Etoubleau J. et al. Sr/Ca and Mg/Ca ratios in Niger Delta sediments: Implications for authigenic carbonate genesis in cold seep environments // *Marine Geology.* 2007. V. 241. P. 93-109.
60. Sole J., Enrique P. X-ray fluorescence analysis for the determination of potassium in small quantities of silicate minerals for K-Ar dating // *Anal. Chim. Acta.* 2001. V. 440. P. 199-205.
61. Naggar M.H., Atherton M.P. The x-ray spectrochemical analysis of small samples of silicate minerals // *Chemical Geology.* 1970. Vol. 5, No. 1. P. 107-120.
62. Rousseau R.M., Willis J.P., Duncan A.R. Practical XRF calibration procedures for major and trace elements // *X-Ray Spectrom.* 1996. V. 25, No. 4. P. 179-189.
63. Борходоев В.Я. Систематизация задач количественного рентгенофлуоресцентного анализа горных пород // *ЖАХ.* 1999. Т. 54, № 5. С. 454-459.
64. Гуничева Т.Н. Развитие рентгенофлуоресцентного метода для обеспечения качества экогеоаналитических данных: Автореф. дис. докт. хим. наук. 1998. Иркутск. 36 с.
65. Борходоев В.Я. Методическое и информационное обеспечение рентгенофлуоресцентного анализа горных пород: Автореф. дис. докт. хим. наук. Магадан, 1999. 40 с.
66. Симаков В.А., Земцова Л.И., Исаев В.Е. Определение оксидов натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, серы, калия, кальция, марганца и железа в горных породах рентгенофлуоресцентным методом // *Инструкция НСАМ 368-РС.* М.: ВИМС, 1999.
67. Симаков В. А. Рентгенофлуоресцентный анализ руд и продуктов их переработки (при разведке месторождений): Автореф. дис. докт. тех. наук. 2000. М. 38 с.
68. Borkhodoev V.Ya. Accuracy of the fundamental parameter method for X-ray fluorescence analysis of rocks // *X-Ray Spectrometry.* 2002. V. 31, № 3. P. 209-218.

69. Saini N.K., Mukherjee P.K., Rathi M.S., Khanna P.P. Evaluation of energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry in the rapid analysis of silicate rocks using pressed powder pellets // *Ibid.* 2000. V. 29, No. 2. P. 166-172.
70. Rammlmair D., Wilke M., Rickers K. et al. Geology, mining, metallurgy // In book: *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York. 2006, Chapter 7.3. P. 640-686.
71. Pérez D., Rubio M., Bonalumi A. et al., X-ray fluorescence analysis applied to geochemistry of quartz in Argentina // *X-Ray Spectrometry*. 2005. V. 34, No. 1. P. 59-63.
72. Safi M.J., Rao M.B., Rao K.S.P., Govil P.K. Chemical analysis of phosphate rock using different methods - advantages and disadvantages // *Ibid.* 2006. V. 35, No. 3. P. 154-158.
73. Савичев А.Т. Причины ошибок при определении содержания макроэлементов в почвах и горных породах рентгенофлуоресцентным методом // *Почвоведение*. 2007. № 1. С. 38-43.
74. Ebert M., Mair V., Tessadri R. et al. Total-reflection X-ray fluorescence analysis of geological microsamples // *Spectrochim. Acta*. 2000. B 55. P. 205-212.
75. Nakayama K., Shibata Ya., Nakamura T. Glass beads/x-ray fluorescence analysis of 42 components in felsic rocks // *X-Ray Spectrom.* 2007. V. 36, n. 2. P. 130-140.
76. Hayumbu P., Haselberger N., Markowicz A., Valkovic V. Analysis of rock phosphates by x-ray fluorescence spectrometry // *Appl. Radiat. Isot.* 1995. V. 46, No. 10. P. 1003-1005.
77. Labrecque J.J., Rosales P.A. The optimization of the precision of the strontium/calcium ratio measurement in coral samples by radioisotope induced X-ray fluorescence // *Spectrochim. Acta*. 1997. B 52. P. 1645-1651.
78. Борходоев В.Я. Рентгенофлуоресцентное определение рубидия, стронция, иттрия, циркония и ниобия в горных породах // *ЖАХ*. 1996. Т.51. № 2. С.226-233.
79. Borkhodoev V.Ya. X-ray fluorescence determination of rubidium, strontium, yttrium, zirconium and niobium in rocks // *J. of Trace and Microprobe techniques*. 1998. V.16. No. 3. P.341-352.
80. Cheburkin A.K., Prei R., Shotyk W. An energy-dispersive miniprobe multielement analyzer (EMMA) for direct analysis of trace elements and chemical age dating of single mineral grains // *Chem. Geol.* 1997. V. 135. P. 75-87.
81. Boyle J.F. Isotope-source, energy-dispersive XRF analysis of geological materials using gas-filled proportional counters: signal deconvolution using simulated peak shapes // *X-Ray Spectrom.* 1999. V. 28, No. 3. P. 178-182.
82. Babaie H.A., Ghari A.M., Babaie A. et al. Geochemistry of arc volcanic rocks of the Zagros Crush Zone, Neyriz, Iran // *J. of Asian Earth Sciences*. 2001. V. 19. P. 61-76.
83. Хисамутдинов А.И., Федорин М.А. О восстановлении концентраций некоторых химических элементов в горных породах по данным рентгенофлуоресцентного анализа. Новосибирск, Изд-во СО РАН, Филиал "ГЕО", 2001. С. 1-33.
84. Волох А.А., Баринский Р.Л., Лебедева Г.Г. Аналитическое обеспечение экологических и поисковых работ // *Разведка и охрана недр*. 2002. № 8. С. 24-31.
85. Kononova V.A., Kurat G., Embey-Isztin A. et al. Geochemistry of metasomatised spinel peridotite xenoliths from the Dariganga Plateau, South-eastern Mongolia // *Mineralogy and Petrology*. 2002. V. 75. P. 1-21.
86. Zack T., Kronz A., Foley S.F., Rivers T. Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists // *Chem. Geol.* 2002. V. 184. P. 97-122.
87. Engi M., Cheburkin A.K., Koppel V. Nondestructive chemical dating of young monazite using XRF. 1. Design of mini-probe, age data for samples from the Central Alps, and comparison to U-Pb (TIMS) data // *Ibid.* 2002. V. 191. P. 225-241.
88. Helal A.I., Zahran N.F., Mohamed R.A. et al. Trace element analyses of zircon sample by integration of the LA-ICP-MS, EDS and RBS methods // *Intern. J. Mass Spectrometry*. 2002. V. 221. P. 139-146.
89. Joseph D., Lal M., Shinde P.S., Padalia B.D. Characterization of gem stones (rubies and sapphires) by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry // *X-Ray Spectrom.* 2000. V. 29, No. 2. P. 147-150.

90. Ноздрачѳв Е.А. Рентгенофлуоресцентное определение хлора, серы и фосфора в горных породах // Заводская лаборатория. 2004. Т. 70, № 9. С. 19-21.
91. Stevens G., Przybylowicz W.J., Martin L.E. Micro-PIXE studies of low-level gold solubility in natural magmas: Experiments on two felsic magmas // X-Ray Spectrom. 2004. V. 33, No. 3. P. 216-221
92. Al-Merey R., Karajou J., Issa H. X-ray fluorescence analysis of geological samples: exploring the effect of sample thickness on the accuracy of results // Appl. Radiation and Isotopes. 2005. V. 62. P. 501-508.
93. Mahmoud H.M., Abbady A.G.E., Khairy M.A. et al. Multi-element determination in sandstone rock by instrumental neutron activation analysis // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. V. 264, No. 3. P. 715-718.
94. Каривай А., Жаргалсайхан А., Даваасурѳн Б. Геологийн Судалгаа шинжилгээний ажилд хэрѳглѳж байгаа цомийн аналитик аргын хогжил // Proc. of Conf. on X-Ray Analysis. Ulaanbaatar, 2006. P. 16-22.
95. Каривай А., Зузаан П., Байгалмаа Р. и др. Газрын ховор элементийн худѳр дѳх газрын ховор элементууд ба зарим дагалдах элементуудийг рентгенфлуоресценцийн аргаар тодорхойлох хурдавчилсан арга // Proc. of Conf. on X-Ray Analysis. Ulaanbaatar, 2006. P. 63-73.
96. Potts P.J., Bernardini F., Jones M.C. et al. Effects of weathering on in situ portable X-ray fluorescence analyses of geological outcrops: dolerite and rhyolite outcrops from the Preseli Mountains, South Wales // X-ray Spectrom. 2006. V. 35, No. 1. P. 8-18.
97. Phedorin M.A., Bobrov V.A., Zolotarev K.V. Synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis on VEPP-3 of the bottom sediments of Lake Baikal to perform a paleoclimatic reconstruction // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 1998. A 405. P. 560-568.
98. Sokolovskaya I.P., Tarasenko S.Ya., Dvurechenskaya S.Ya. et al. The determination of some microelements in different size fractions of Novosibirsk reservoir's tributaries bottom sediments using XRF SR technique // Ibid. 1998. A 405. P. 574-576.
99. Bobrov V.A., Kalugin I.A., Phedorin M.A. SRXFA of element composition of bottom sediments from Teletskoye Lake // Ibid. 1998. A 405. P. 569-571.
100. Калинин Б.Д., Карамышев Н.И., Плотников Р.И. и др. Применение портативного рентгеновского спектрометра «СПАРК-1М» для определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды // Заводская лаборатория. 1998. Т. 64, № 8. С. 15-19.
101. Araujo M.F., Valerio P., Jouanneau J.-M. Heavy metal assessment in sediments of the Ave river basin (Portugal) by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry // X-ray Spectrom. 1998. V. 27, No. 5. P. 305-312.
102. Jansen J.H.F., Van der Gaast S.J., Koster B., Vaars A.J. CORTEX, a shipboard XRF-scanner for element analyses in split sediment cores // Marine Geology. 1998. V. 151. P. 143-153.
103. Somogyi A., Braun M., Toth A., Willis K.J. Speciation of elements in lake sediments investigated using X-ray fluorescence and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // X-Ray Spectrom. 1998. V. 27, No. 4. P. 283-287.
104. Costa M.M., Barreiros M.A., Carvalho M.L., Queralt I. Multi-element characterization of estuarine sediments and waters // Ibid. 1999. V. 28, No. 5. P. 410-413.
105. Szaloki I., Somogyi A., Braun M., Toth A. Investigation of geochemical composition of lake sediments using ED-XRF and ICP-AES techniques // Ibid. 1999. V. 28, No. 5. P. 399-405.
106. Гуничева Т.Н., Айсуева Т.С. Оценка отечественных стандартных образцов почв на соответствие требованиям международного проекта по глобальному геохимическому картированию // Аналитика и контроль. 1999. № 4. С. 53-59.
107. Айсуева Т.С., Гуничева Т.Н. Недеструктивный рентгенофлуоресцентный анализ почв, илов, речных и донных осадков // ЖАХ. 1999. Т. 54, № 11. С. 1222-1227.
108. Гуничева Т.Н. Недеструктивный рентгенофлуоресцентный анализ почв // Научная мысль Кавказа. Приложение. 2000. No. 1(6). С. 7-15.
109. Гуничева Т. Н., Финкельштейн А. Л., Айсуева Т. С., Белоголова Г. А. Способ учета органического вещества при рентгенофлуоресцентном анализе гумусированных и геохимически контрастных почв // Заводская лаборатория. 2000. Т. 66, № 5. С. 2-7.

110. Айсуева Т.С., Гуничева Т.Н. Влияние биогеохимических свойств микроэлементов на выбор градуировочных образцов при прямом рентгенофлуоресцентном анализе почв // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, № 2. С. 137-142.
111. Айсуева Т.С. Недеструктивный рентгенофлуоресцентный анализ почв: Автореф. дисс. канд. хим. наук. Иркутск, 2002. 19 с.
112. Айсуева Т.С., Гуничева Т.Н. Повышение достоверности аналитических данных при определении микроэлементов в почвах // ЖАХ. 2003. Т. 58, № 9. С. 932-937.
113. Ондар У.В., Вашукевич Н.В., Молчанова Е.И. и др. Изучение поведения тяжелых металлов в почвах и взаимодействия с гумусовыми кислотами // Матер. междуна. научн. конф. "Современные проблемы почвоведения в Сибири". Томск, 2000. С. 384-387.
114. Reimann C., Siewers U., Tarvainen T. et al. Baltic soil survey: total concentrations of major and selected trace elements in arable soils from 10 countries around the Baltic Sea // Sci. Tot. Envir. 2000. V. 257. P. 155-170.
115. Goldberg E.L., Phedorin M.A., Grachev M.A. et al. Geochemical signals of orbital forcing in the records of paleoclimates found in the sediments of lake Baikal // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. 2000. A 448. P. 384-393.
116. Phedorin M.A., Goldberg E.L., Grachev M.A. et al. The comparison of biogenic silica, Br and Nd distributions in the sediments of Lake Baikal as proxies of changing paleoclimates of the last 480 kyr // Ibid. 2000. A 448. P. 400-406.
117. Phedorin M.A., Bobrov V.A., Tchebykin Ye.P., Melgunov M.S. SR-XFA of uranium-containing materials. A case of Bazhenov formation rocks exploration // Ibid. 2000. A 448. P. 407-412.
118. Phedorin M.A., Bobrov V.A., Tchebykin Ye.P. et al. Comparison of Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence with Conventional Techniques for the Analysis of Sedimentary Samples // Geostandards Newsletter. 2000. V. 24, No. 2. P. 205-216.
119. Granina L., Tomza U., Arimoto R. et al. A study of the chemical budget of Lake Baikal using neutron activation and synchrotron radiation // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. 2000. Sect. A 448. P. 419-424.
120. Zolotarev K.V., Goldberg E.L., Kondratyev V.I. et al. Scanning SR-XRF beamline for analysis of bottom sediments // Ibid. 2001. A 470. No. 1-2. P. 376-379.
121. Kipriyanova L.M., Dvurechenskaya S.Ya., Sokolovskaya I.P. et al. XRF SR technique in the investigations of elements content in aquatic vascular plants and bottom sediments // Ibid. 2001. A 470. P. 441-443.
122. Sokolovskaya I.P., Trunova V.A., Kipriyanova L.M. The investigation of elements distributions in some aquatic higher plants and bottom sediments of Novosibirsk reservoir (data by SR-XRF techniques) // Ibid. 2001. A 470. P. 449-452.
123. Phedorin M.A., Goldberg E.L., Bobrov V.A. et al. Multi-Wavelength Synchrotron Radiation XRF Determination of U and Th in Sedimentary Cores from Lake Baikal // Geostandards Newsletter. 2000. V. 24, No. 2. P. 217-226.
124. Alov N.V., Bulgachev R.V., Oskolok K.V. Features of technogenic metal pollution of roadside soil according to X-ray fluorescence monitoring data // J. Soils and Sediments. 2001. V. 1, No. 3. P. 164-167.
125. Vreca P., Pirc S., Sajn R. Natural and anthropogenic influences on geochemistry of soils in terrains of barren and mineralized carbonate rocks in the Pb-Zn mining district of Mezica, Slovenia // J. Geochem. Explor. 2001. V. 74. P. 99-108.
126. Agbenin J.O., Felix-Henningsen P. The status and dynamics of some trace elements in a savanna soil under long-term cultivation // Sci. Total Envir. 2001. V. 277. P. 57-68.
127. Strawn D., Doner H., Zavarin M., McHugo S. Microscale investigation into the geochemistry of arsenic, selenium, and iron in soil developed in pyritic shale materials // Geoderma. 2002. V. 108. P. 237-257.
128. Rammlmair D., Reinhardt L., Kleinmann A. High resolution EDXRF-scanning deciphering seasonal variation in laminated marine and varved lacustrine sediments // Abstract EGS - AGU - EUG Joint Ass, Nice, France. 2002. EAE03-A-12865.

129. Пуховский А.В. Научное обоснование и прикладное значение использования многоэлементных экстрагентов и методов в агрохимическом обследовании: Автореф. дис. докт. с.-х. наук. 2003. М. 43 с.
130. Reimann C., Siewers U., Tarvainen T. et al. Agricultural soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas // *Geol. Jahrbuch Sonderheft*. 2003. V. 5. 279 p.
131. Шурупова Т.И., Голубцов И.В. Недеструктивное рентгенофлуоресцентное определение стронция в морских донных отложениях // *ЖАХ*. 2004. Т. 59, № 6. С. 635-636.
132. Kutle A., Orescanin V., Obhodas J., Valkovic V. Trace element distribution in geochemical environment of the island Krk and its influence on the local population // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2004. V. 259, No. 2. P. 271-276.
133. Goldberg E.L., Gorbarenko S.A., Shaporenko A.D. et al. SRXFA for element compositions of bottom sediments from the Okhotsk Sea // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 2005. Sect. A543. P. 280-283.
134. Phedorin M.A., Goldberg E.L., Prediction of absolute concentrations of elements from SR XRF scan measurements of natural wet sediments // *Ibid.* 2005. A 543. P. 274-279.
135. Goldberg E.L., Grachev M.A., Chebykin E.P. et al. Scanning SRXF analysis and isotope of uranium series from bottom sediments of Siberian lakes for high-resolution climate reconstructions // *Ibid.* 2005. A 543. P. 250-254.
136. Helmke J.P., Bauch H.A., Rohl U., Mazaud A. Changes in sedimentations patterns of the Nordic seas region across the mid-Pleistocene // *Marine Geology*. 2005. V. 215. P. 107-122.
137. Kido Yo., Koshikawa T., Tada R. Rapid and quantitative major element analysis method for wet fine-grained sediments using an XRF microscanner // *Ibid.* 2006. V. 229. P. 209-225.
138. Kutsenogyi K.P., Makarikova R.P., Milyutin L.I. et al. The use of X-ray fluorescence analysis with synchrotron radiation to measure elemental composition of phytomass and soils // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 2007. A 575. P. 214-217.
139. Valkovic V., Obhodas J., Crnjar M. Concentration of some elements in the Adriatic coastal sea sediments / Case study: the Kvarner Bay // *X-Ray Spectrom.* 2007. V. 36, No. 1. P. 11-19.
140. Muller K., Daus B., Morgenstern P., Wennrich R. Mobilization of antimony and arsenic in soil and sediment samples – evaluation of different leaching procedures // *Water Air Soil Pollut.* 2007. V. 183. P. 427-436.
141. Cabala J., Teper L. Metalliferous constituents of rhizosphere soils contaminated by Zn-Pb mining in Southern Poland // *Ibid.* 2007. V. 178. P. 351-362.
142. Gonzalez I., Jordan M.M., Sanfelie T. et al. C. Mineralogy and heavy metal content sediments from Rio Gato, Carelmapu and Cucao, Southern Chile // *Environ. Geol.* 2007. V. 52. P. 1243-1251.
143. Ревенко А.Г., Ветров А.С. Проблема наложения спектральных линий при рентгенофлуоресцентном анализе оловянных концентратов // *Заводская лаборатория*. 1987. Т. 53, N. 12. С. 26-29.
144. Konstantinov M.M., Strujkov S.F. Application of indicator halos (signs of ore remobilization) in exploration for blind gold and silver deposits // *J Geochem Explor.* 1995. V. 54. P. 1-17.
145. Wongnawa S., Boonsin Ph., Sombatchaikul Th. Determination of impurities in ilmenite ore and residues after leaching with HCl-ethylene glycol by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry // *Hydrometallurgy*. 1997. V. 45. P. 161-167.
146. Budak G, Karabulut A, Dogan O, Levent M. X-ray fluorescence analysis of trace elements in Mazi mountain ore // *J. Trace Microprobe Tech.* 1999. V. 17. P. 309-14.
147. Budak G, Karabulut A. X-ray fluorescence analysis of Malachite ore concentrates in the Narman region // *Spectrochim. Acta, Part B*. 1999. V. 54, N. 6. P. 985-988.
148. Karabulut A, Budak G., Radioisotope X-ray fluorescence analysis of some elements in Colemanite ore // *Ibid.* 2000. V. 55, N. 1. P. 91-95.
149. Karabulut A, Budak G., Polat R. et al. EDXRF analysis of pyrite ore concentrates // *J. of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*. 2002. V. 72. P. 741-746.
150. Ekinici N., Budak G., Karabulut A. Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry in the detection of Ikizdere ore concentrates // *Ibid.* 2002. V. 75. P. 351-356.

151. Ekinci N., Gurol A., Polat R. et al. The qualitative and quantitative analysis of Sarikamis ore by energy dispersive X-ray fluorescence // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2003. V. 258, No. 1. P. 163-165.
152. Симаков В. А. Рентгенофлуоресцентный анализ руд и продуктов их переработки (при разведке месторождений): Автореф. дис. докт. тех. наук. М., 2000. 38 с.
153. Павлова Т.О., Финкельштейн А.Л. Сравнение вариантов уравнений способа стандартафона при рентгенофлуоресцентном определении макрокомпонентов в порошковых пробах // *Заводская лаборатория.* 2000. Т. 66. №3. С. 6-9.
154. Якубович А.Л., Остроумов Г.В. Комплекс аналитических методов для элементного анализа Томторского месторождения // В сб. *Минеральное сырьё.* М.: ВИМС, 2000. № 8. С. 57-59.
155. Nayak P.K., Das D., Vijayan V. et al. ⁵⁷Fe Mossbauer and EDXRF studies on three representative banded iron formations (BIFs) of Orissa, India // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2001. B 184. P. 649-654.
156. Nayak P.K., Das D., Chintalapudi S.N. et al. Quantitative multielemental analysis of titaniferous magnetites by PIXE, EDXRF, and their iron mineral characterization by ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopy // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2002. V. 254, No. 2. P. 351-356.
157. Nayak P.K., Das D., Vijayan V. et al. PIXE and EDXRF studies on banded iron from eastern India // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 2004. B 215. P. 252-261.
158. Nayak P.K., Vijayan V. Particle-induced X-ray emission analysis of Eastern Indian ferromanganese oxide ores // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2006. V. 268, No. 1. P. 37-41.
159. Nayak P.K., Vijayan V. Complementary PIGE, PIXE, EDXRF and γ -ray spectroscopic investigation on natural chromites // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 2006. B 245. P. 505-510.
160. Castendyk D.N., Mauk J.L., Webster J.G. A mineral quantification method for wall rocks at open pit mines, and application to the Martha Au-Ag mine, Waihi, New Zealand // *Applied Geochemistry.* 2005. V. 20. P. 135-156.
161. Robertson M.E.A., Feather C.E. Determination of gold, platinum and uranium in South African ores by high-energy XRF spectrometry // *X-Ray Spectrom.* 2004. V. 33, No. 3. P. 164-173.
162. Sokolov A.D., Docenko D., Bliakher E., et al. On-line analysis of chrome-iron ores on a conveyor belt using x-ray fluorescence analysis // *Ibid.* 2005. V. 34. No. 5. P. 456-459.
163. Siyanbola W.O., Fasasi A.Y., Funtua I.I. et al. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of samples of the Nigerian Zircons // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 2005. B 239. P. 426-432.
164. Ramos S.S., Cubillos M.D.J., Adelantado J.V.G., Marco D.J.Y.. Quantitative analysis of chromite ores using glass discs in moderate dilutions of lithium tetraborate by x-ray fluorescence spectrometry // *X-ray Spectrom.* 2006. V. 35, No. 4. P. 243-248.
165. Бахтияров А.В., Зайцев В.А., Макарова Т.А. Многоэлементный рентгенофлуоресцентный анализ руд и продуктов их переработки по способу стандартафона с использованием модифицированного универсального уравнения // *ЖАХ.* 2007. Т. 62, № 4. С. 395-401.
166. Ustundag I., Ustundag Z., Kalfa O.M., Kadioglu Yu.K. Geochemical compositions of trona samples by PEDXRF and their identification under confocal Raman spectroscopy: Beypazari-Ankara, Turkey // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 2007. B 254. P. 153-159.
167. Kalfa O.M. Ustundag Z., Ozkirim I., Kadioglu Yu.K. Analysis of tincal ore waste by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) Technique // *J. Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer.* 2007. V. 103. P. 424-427.
168. Ustundag Z., Ustundag I., Kadioglu Yu.K. Multi-element analysis of pyrite ores using X-ray fluorescence spectrometry // *Applied Radiation and Isotopes.* 2007. V. 65. P. 809-813.
169. Mavrogenes J.A., Bodnar R.J., Anderson A.J. et al. Assessment of the uncertainties and limitations of quantitative elemental analysis of individual fluid inclusions synchrotron X-ray fluorescence (SXRF) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. P. 3987-3995.
170. Vanko D.A., Mavrogenes J.A. Synchrotron-source X-ray fluorescence microprobe: analysis of fluid inclusions. In: M.A. McKibben, W.C. Shanks, W.I. Ridley (Eds.). *Applications of Mi-*

- croanalytical Techniques to Understanding Mineralizing Processes // *Rev. Econ. Geol.* 1998. V. 7. P. 251-263.
171. Philippot P., Menez B., Gibert F. et al. Absorption correction procedures for quantitative analysis of fluid inclusions using synchrotron radiation X-ray fluorescence // *Chem. Geol.* 1998. V. 144. P. 121-136.
 172. Timofeeff M.N., Lowenstein T.K., Blackburn W.H. ESEM-EDS: an improved technique for major element chemical analysis of fluid inclusions // *Ibid.* 2000. V. 164. P. 171-182.
 173. Menez B., Simionovici A., Philippot P. et al. X-ray fluorescence micro-tomography of an individual fluid inclusion using a third generation synchrotron light source // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 2001. B 181. P. 749-754.
 174. Philippot P., Menez B., Drakopoulos M. et al. Mapping trace-metal (Cu, Zn, As) distribution in a single fluid inclusion using a third generation synchrotron light source // *Chem. Geol.* 2001. V. 173. P. 151-158.
 175. Vanko D.A., Bonnin-Mosbah M., Philippot P. et al. Fluid inclusions in quartz from oceanic hydrothermal specimens and the Bingham, Utah porphyry-Cu deposit: a study with PIXE and SXRF // *Ibid.* 2001. V. 173. P. 227-238.
 176. Menez B., Philippot P., Bonnin-Mosbah M. et al. Analysis of individual fluid inclusions using synchrotron X-ray fluorescence microprobe: progress toward calibration for trace elements // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. V. 66, No. 4. P. 561-576.
 177. Rickers K., Thomas R., Heinrich W. Trace-element analysis of individual synthetic and natural fluid inclusions with synchrotron radiation XRF using Monte Carlo simulations for quantification // *Eur. J. Mineral.* 2004. V. 16. P. 23-35.
 178. Niiranen T., Manttari I., Poutiainen M. et al. Genesis of Palaeoproterozoic iron skarns in the Misi region, northern Finland // *Mineralium Deposita.* 2005. V. 40. P. 192-217.
 179. Rickers K., Thomas R., Heinrich W. The behavior of trace elements during the chemical evolution of the H₂O-, B-, and F-rich granite-pegmatite-hydrothermal system at Ehrenfriedersdorf, Germany: a SXRF study of melt and fluid inclusions // *Ibid.* 2006. V. 41. P. 229-245.
 180. Thebaud N., Philippot P., Rey P. Composition and origin of fluids associated with lode gold deposits in a Mesoproterozoic greenstone belt (Warrawoona Syncline, Pilbara Craton, Western Australia) using synchrotron radiation X-ray fluorescence // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2006. V. 152. P. 485-503.
 181. Schmidt Ch., Rickers K., Bilderback D.H., Huang R. In situ synchrotron-radiation XRF study of REE phosphate dissolution in aqueous fluids to 800 °C // *Lithos.* 2007. V. 95. P. 87-102.
 182. Figueiredo M.O., Ramos M.T., da Silva T.P. et al. Synchrotron XRF microprobe analysis of geological samples: influence of size and orientation of single mineral grains // *X-Ray Spectrom.* 1999. V. 28, No. 4. P. 251-254.
 183. Michibayashi K., Togami S., Takano M. et al. Application of scanning X-ray analytical microscope to the petrographic characterization of a ductile shear zone: an alternative method to image microstructure // *Tectonophysics.* 1999. V. 310. P. 55-67.
 184. Togami S., Takano M., Kumazawa M. An Algorithm for the transformation of XRF images into mineral-distribution maps // *Can. Miner.* 2000. V. 38. P. 1283-1294.
 185. Ottolini L.P. Understanding the history of rocks by the use of microbeam analysis technique // *Mikrochim. Acta.* 2000. V. 132. P. 467-478.
 186. Dutta R.K., Sideras-Haddad E., Connell S.H. Distribution of various components in a hydrogeneous ferromanganese nodule and an Afanasiy Nikitin Seamount crust from Indian Ocean – A geochemical study using micro-PIXE // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 2001. B 181. P. 545-550.
 187. Dutta R.K., Sideras-Haddad E., Andreoli M.A.G. et al. Proton microprobe characterization of a unique siderophile element mineral assemblage in the melt sheet of the giant 145 Ma Morokweng impact structure, Southern Kalahari, South Africa // *Ibid.* 2001. B 181. P. 551-556.
 188. Isaure M.P., Laboudigue A., Manceau A. et al. Characterisation of zinc in slags originated from a contaminated sediment by coupling μ -PIXE, μ -RBS, μ -EXAFS and power EXAFS spectroscopy // *Ibid.* 2001. B 181. P. 598-602.

189. Manceau A., Tamura N., Markus M.A. et al. Deciphering Ni sequestration in soil ferromanganese nodules by combining X-ray fluorescence, absorption, and diffraction at micrometer scales of resolution // *Am. Mineral.* 2002. V. 87. P. 1494-1499.
190. Isaure M.P., Laboudigue A., Manceau A. et al. Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ -PIXE, μ -SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. V. 66. P. 1549-1567.
191. Manceau A., Markus M.A., Tamura N. et al. Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction // *Ibid.* 2004. V. 68. P. 2467-2483.
192. Markus M.A., Manceau A., Kersten M. Mn, Fe, Zn and As speciation in a fast-growing ferromanganese marine nodule // *Ibid.* 2004. V. 68. No. 14. P. 3125-3136.
193. Manceau A., Tommaseo C., Rihs S. et al. Natural speciation of Mn, Ni, and Zn at the micrometer scale in a clayey paddy soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction // *Ibid.* 2005. V. 69. No. 16. P. 4007-4034.
194. Panfili F., Manceau A., Sarret G. et al. The effect of phytostabilization of Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy and principal component analysis // *Ibid.* 2005. V. 69. No. 16. P. 2265-2284.
195. Isaure M.P., Manceau A., Geoffroy N. et al. Zinc mobility and speciation in soil covered by contaminated dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluorescence, absorption, and diffraction techniques // *Ibid.* 2005. V. 69. P. 1173-1198.
196. Manceau A., Lanson M., Geoffroy N. Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction // *Ibid.* 2007. V. 71. P. 95-128.
197. Alberti R., Fiorini C., Guazzoni C. et al. Elemental mapping by means of an ultra-fast XRF spectrometer based on a novel high-performance monolithic array of Silicon Drift Detectors // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 2007. A 580. P. 1004-1007.
198. Kuczumow A., Genty D., Chevallier P. et al. Annual resolution analysis of a SW-France stalagmite by X-ray synchrotron microprobe analysis // *Spectrochim. Acta.* 2003. B 58. P. 851-865.
199. Kuczumow A., Genty D., Chevallier P. et al. X-ray and electron microprobe investigation of the speleothems from Godarville tunnel // *X-Ray Spectrom.* 2005. V. 34, No. 6. P. 502-508.
200. Frisia S., Borsato A., Susini J., Somogyi A. Climate forcings and their influence on Alpine history as reconstructed through the application of the synchrotron-based X-ray microfluorescence on layered stalagmites // *Archaeometry.* 2005. V. 47, No. 2. P. 209-219.
201. Frisia S., Borsato A., Fairchild I.J., Susini J. Variations in atmospheric sulphate recorded in stalagmites by synchrotron micro-XRF and XANES analyses // *Earth Planet. Sci. Let.* 2005. V. 235. P. 729-740.
202. Kramar U., Harting M., Rickers K., Stuben D. μ -Synchrotron radiation excited X-ray fluorescence microprobe trace element studies on spherules of the Cretaceous/Tertiary boundary transitions of NE-Mexico and Haiti samples // *Spectrochim. Acta.* 2007. B 62. P. 824-835.
203. Borsato A., Frisia S., Fairchild I.J. et al. Trace element distribution in annual stalagmite laminae mapped by micrometer-resolution X-ray fluorescence: Implications for incorporation of environmentally significant species // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 1494-1512.
204. Phedorin M.A., Bobrov V.A., Goldberg E.L. et al. SR-XFA as a method of choice in the search of signal of changing paleoclimates in the sediments of Lake Baikal, compared to INNA and ICP-MS // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* 2000. A 448. P. 394-399.
205. Goldberg E.L., Grachev M.A., Phedorin M.A. et al. Application of synchrotron X-ray fluorescent analysis to studies of the records of paleoclimates of Eurasia stored in the sediments of Lake Baikal and Lake Teletskoye // *Ibid.* 2001. A 470. No. 1-2. P. 388-395.
206. Гольдберг Е.Л., Федорин М.А., Грачев М.А. и др. Геохимические индикаторы изменений палеоклимата в осадках озера Байкал // *Геол. и Геофиз.* 2001. Т. 42, № 1-2. С. 76-86.

207. Федорин М.А., Гольдберг Е.Л., Бобров В.А. и др. Определение урана и тория в донных осадках Байкала методом многоволнового РФА-СИ для палеоклиматической стратиграфии в пределах эпохи Брунса // Там же. 2001. Т. 42, № 1-2. С. 186-193.
208. Von Rad U., Ali Khan A., Berger W.H. et al. Varves, turbidites and cycles in upper Holocene sediments (Makran Slope, Northern Arabian Sea) The Tectonic and Climatic Evolution of the Arabian Sea Region. Clift P.D., Kroon D., Gaedicke C., Craig J. (eds) // Geol. Soc. Spec. Publ. 2002. V. 195. P. 387-406.
209. Bahr A., Lamy F., Arz H. et al. Late glacial to Holocene climate and sedimentation history in the NW Black Sea // Marine Geology. 2005. V. 214. P. 309-322.
210. Goldberg E.L., Fedorin M.A., Chebykin E.P. et al. Decade-centenary resolution records of climate changes in East Siberia from elements in the bottom sediments of lake Baikal for the last 150 kyr // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2007. A 575. P. 193-195.
211. Tarasov L.S., Kudryashova A.F., Ulyanov A.A. et al. Geochemistry of trace elements in the highland lunar rocks based on SRXFA data // Ibid. 1998. A 405. P. 590-598.
212. Baryshev V.B., Kudryashova A.F., Tarasov L.S. et al. Geochemistry of rare elements in different types of lunar rocks (based on μ XFA-SR data) // Ibid. 2001. A 470, No. 1-2. P. 422-425.
213. Tarasov L.S., Kudryashova A.F., Ulyanov A.A. et al. Particularities of rare element distribution in high-aluminium basalts from mare and highland regions of the Moon (based on SRXFA data) // Ibid. 2000. A 448. P. 376-383.
214. Baryshev V.B., Kondratyev V.I., Trubina S.V., Trounova V.A. Analytical testing of the SRXRF experimental station // Ibid. 2001. A 470. P. 426-430.
215. Rautiainen I., Hagel-Brunnstrom M.-L., Heiskanen L., Kallio E. Production oriented method for the determination of rare earth and other trace elements in rocks by ICP-MS // Fresenius J. Anal. Chem. 1996. V. 355. P. 393-396.
216. Rashmi D.U., Suri D.K. Evaluation of uncertainty of measurement in quantitative XRF analysis: I. Scattered radiation method // X-Ray Spectrom. 1999. V. 28, No. 3. P. 157-162.
217. Дуймакаев Ш.И., Цветянский А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение высоких содержаний элемента способом стандарта-фона // Заводская лаборатория. 2000. Т. 66, N 3. С. 9-12.
218. Кордюков С.В. Способ стандарта-фона с коррелятивной градуировкой по виртуальным образцам сравнения // В сб. Минеральное сырьё. - М.: ВИМС. 2000, № 8. - С. 60-66.
219. Симаков В.А., Исаев В.Е. Рентгенофлуоресцентное определение рудных элементов редкометалльных руд с расчетом матричных поправок с помощью внутреннего стандарта // В сб. Минеральное сырьё. Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России в XXI веке. М.: ВИМС. 2000, № 7. С. 164-168.

Поступила в редакцию 7 мая 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). A. G. Revenko. X-ray fluorescent method in geology: sample preparation and ways of the analysis.