

УДК 543.621

## КОМПЛЕКСИРОВАНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ

© 2020 г. И. Ю. Силачѳв\*

*Институт ядерной физики  
ул. Ибрагимова, 1, Алматы, 050032 Республика Казахстан*

*\*e-mail: silachyov@inp.kz*

Поступила в редакцию 27.04.2019 г.

После доработки 27.06.2019 г.

Принята к публикации 13.01.2020 г.

Рассмотрено совместное применение компараторного инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) с использованием способа внутреннего стандарта и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) для определения 14 редкоземельных элементов (РЗЭ) в геологических образцах на уровне их кларковых содержаний. Экспрессный анализ образцов с определением легких РЗЭ от La до Sm и Fe в качестве внутреннего стандарта проведен с помощью портативного ЭД рентгенофлуоресцентного спектрометра РЛП-21Т (Республика Казахстан) с возбуждением К-серии характеристического излучения образца маломощной (10 Вт) рентгеновской трубкой с вольфрамовым анодом и максимальным напряжением 70 кВ. Нейтронно-активационный анализ остальных РЗЭ выполнен с использованием исследовательского реактора ВВР-К. На основании анализа 10 стандартных образцов геологических объектов показана возможность использования комплекса методов ИНАА и ЭДРФА для выполнения рядового количественного определения РЗЭ по III категории точности согласно ОСТ 41-08-212-04. Приведены примеры использования комплекса методов ИНАА и ЭДРФА для решения геохимических задач и определения РЗЭ в забалансовых рудах месторождения Кундыбай.

**Ключевые слова:** компараторный инструментальный нейтронно-активационный анализ, энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ, редкоземельные элементы, геологические образцы.

DOI: 10.31857/S0044450220070142

Состав и распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в геологических объектах давно относят к эффективным геохимическим индикаторам магматических процессов, отражающим источники и способы формирования горных пород [1–3].

Раздельное определение лантаноидов в горных породах, учитывая их низкие содержания и близость химических свойств, всегда представляло сложную аналитическую задачу. В настоящее время эту задачу решают инструментальными методами анализа, такими как масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП и АЭС-ИСП), атомно-абсорбционная спектрометрия, ИНАА [4–6], а также различные варианты РФА [7].

Основной недостаток первых трех методов – необходимость полного переведения пробы в раствор, что представляет серьезное затруднение

при определении РЗЭ, поскольку они обычно входят в состав прочных природных соединений – фосфатов, оксидов, силикатов и сульфидов. Различные способы разложения зачастую дорогостоящи и трудоемки, имеют избирательный характер, не гарантируют как отсутствие загрязнения реактивами, так и полное разложение геологических образцов.

Этого недостатка лишены неструктивные методы анализа – ИНАА и РФА. Несмотря на широкое распространение более современных методов, особенно МС-ИСП [8], ИНАА продолжает занимать прочные позиции [9]. Благодаря таким преимуществам, как возможность определения РЗЭ на уровне существенно ниже их кларковых содержаний, отсутствие матричного эффекта и вклада холостого опыта, незначительные спектральные наложения и умеренная стоимость анализа, ИНАА широко используют для анализа

различных геологических объектов и решения геохимических задач [10–16].

Среди нескольких способов стандартизации в ИНАА наиболее распространен  $K_0$ -метод как вариант компараторного ИНАА с использованием Au-содержащего образца в качестве внешнего стандарта [17]. Отсутствие необходимости в стандартных образцах состава (СО) для градуировки спектрометра относится к важнейшим преимуществам компараторного метода. В последнее время возродился интерес к способу внутреннего стандарта (СВС) в применении к компараторному ИНАА [18]. Для определения содержания элемента сравнения используют, как правило, тоже ИНАА – классический  $K_0$ -метод [19] либо относительный метод стандартизации [20]. Однако только независимый метод анализа раскрывает все преимущества СВС: учет градиента потока нейтронов и самоэкранирования нейтронов образцом, учет геометрии измерений, мертвого времени анализатора и истинных совпадений (при фиксированной геометрии измерений). К наиболее удобным компараторам при проведении ИНАА геологических образцов относят железо, содержание которого обычно определяют методом РФА [21, 22].

Метод РФА нашел широкое применение в элементном анализе минерального сырья благодаря таким преимуществам, как экспрессность, простая пробоподготовка и низкая стоимость определения. Основным недостатком прямого (без предварительного концентрирования и отделения) определения РЗЭ в горных породах методом РФА – недостаточная чувствительность из-за ограниченной возможности возбуждения  $K$ -серии большинства лантаноидов. Так, энергодисперсионный РФА (ЭДРФА) с изотопным источником  $^{241}\text{Am}$  позволяет определять элементы от La до Nd только на уровне, в несколько раз превышающем их кларковые содержания [23, 24]. Легкие РЗЭ вплоть до Sm можно определять при возбуждении  $L$ -серии их характеристического излучения мощной (несколько кВт) рентгеновской трубкой. Однако достигаемый предел определения еще выше, что обусловлено как значительным уменьшением чувствительности ЭДРФА по  $L$ -серии в низкоэнергетической области, так и существенными спектральными интерференциями  $L$ -линий лантаноидов и линий  $K$ -серии элементов матрицы. Последнее затруднение преодолевают, используя линейный регрессионный анализ для обработки спектров [25].

Кристалл-дифракционные рентгенофлуоресцентные спектрометры обладают лучшим разрешением в низкоэнергетической части спектра в сравнении с энергодисперсионными, что позволяет определять кларковые содержания РЗЭ от La до Sm в геологических образцах [26, 27]. Для на-

дежного определения более тяжелых лантаноидов необходимо проводить их экстракционное извлечение и концентрирование на каком-либо носителе [28], однако при этом теряются основные преимущества РФА.

В данной работе рассмотрено совместное применение высокочувствительного ЭДРФА с возбуждением характеристического излучения  $K$ -серии ряда легких лантаноидов маломощной рентгеновской трубкой и компараторного ИНАА по долгоживущим радионуклидам с использованием железа в качестве внутреннего стандарта для прямого определения 14 РЗЭ (кроме Er и Dy) в геологических образцах.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Содержание любого элемента в анализируемом образце  $c_a$  (%) с использованием СВС получено на основании уравнения простого компараторного метода стандартизации в ИНАА [17, 29] (индекс  $a$  соответствует определяемому элементу, индекс  $c$  – компаратору):

$$c_a = c_c \left[ k_c J_a \varepsilon(E_c) (f + Q_0^c) (SDC)_c G_c F_c \right] / \left[ k_a J_c \varepsilon(E_a) \times \right. \\ \left. \times (f + Q_0^a) (SDC)_a G_a F_a \right] K_{a,c},$$

где  $c_c$  – содержание элемента-компаратора, %;  $J$  – скорость счета за вычетом фона в пике полного поглощения аналитических гамма-линий соответствующего радионуклида, имп/с;  $\varepsilon(E)$  – относительная эффективность регистрации детектором гамма-излучения измеряемой энергией, %;  $Q_0$  – отношение резонансного интеграла  $I_0$ , см<sup>2</sup>, к сечению активации тепловыми нейтронами  $\sigma_0$ , см<sup>2</sup>;  $f$  – отношение плотностей потоков тепловых и резонансных нейтронов;  $S$  – коэффициент насыщения, зависящий от времени облучения  $t_{ir}$  и постоянной распада  $\lambda$ ;  $D$  – коэффициент распада, зависящий от времени “остывания”  $t_d$  после окончания облучения;  $C$  – поправка на время измерения образца  $t_m$ ;  $G$  – коэффициент коррекции самоэкранирования образцом потока тепловых и резонансных нейтронов;  $F$  – коэффициент коррекции самопоглощения образцом гамма-излучения аналитической линии;  $k$  – коэффициент ( $k$ -фактор), образованный из произведения ядерных констант:

$$k = \sigma_0 \theta P_\gamma M^{-1},$$

где  $\theta$  – доля активируемого изотопа в естественной смеси изотопов;  $P_\gamma$  – выход аналитической гамма-линии;  $M$  – атомная масса элемента, Да.

Как и должно быть в случае применения СВС, выражение для расчета  $c_a$  не содержит геометрического фактора и массы образца.

Значения эмпирического поправочного коэффициента  $K_{a,c}$  оценены с помощью СО.  $K_{a,c}$  ком-

пенсует систематическую погрешность анализа, обусловленную погрешностями определения ядерных констант, экспериментального параметра  $f$ , градуировки детектора по эффективности регистрации и другими причинами.

Фактор времени  $SDC$  в явном виде может быть представлен следующим образом:

$$SDC = (1 - \exp(-\lambda t_{ir})) \exp(-\lambda t_d) (1 - \exp(-\lambda t_m)) / \lambda t_m.$$

При проведении анализа по долгоживущим радионуклидам поправка на время измерения  $C$  всегда не превышает 1%, и ей можно пренебречь.

Коэффициент  $G$ , как правило, очень близок к 1 при массе навески образца горных пород до 200 мг [30]. Коэффициент  $F$  необходимо учитывать только при анализе элементов по относительно “мягким” гамма-линиям в тяжелой матрице, и им можно пренебречь при ИНАА небольших навесок геологических образцов в обычной алюмосиликатной матрице.

Величину отношения  $1/f$  удобно вычислять с помощью монитора спектрального состава потока нейтронов в виде образца с высоким содержанием элемента Zr, характеризующегося двумя изотопами —  $^{96}\text{Zr}$  и  $^{94}\text{Zr}$  — с высоким (252) и низким (5.3) значениями  $Q_0$  ( $Q_{0,1} \ll Q_{0,2}$ ):

$$1/f = (\sigma_{0,2} - B\sigma_{0,1}) / (BI_{0,1} - I_{0,2}),$$

$$B = (J_2 \varepsilon(E_1) \theta_1 P_{\gamma,1}) / (J_1 \varepsilon(E_2) \theta_2 P_{\gamma,2}),$$

где индексы 1 и 2 соответствуют двум изотопам. Такой способ расчета позволяет надежно определять значения  $1/f$  в случае не слишком термализованного потока нейтронов, как в облучательных каналах легководного исследовательского реактора ВВР-К.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенофлуоресцентный анализ исследуемых образцов выполнен с помощью модифицированного лабораторного ЭД спектрометра РЛП-21Т (ТОО “АспапГЕО”, Алматы), предназначенного для анализа порошковых проб горных пород, минералов, руд и концентратов.

Данный прибор представляет новое поколение портативных рентгенофлуоресцентных спектрометров с возбуждением характеристического излучения образца тормозным излучением вольфрамового анода маломощной (10 Вт) рентгеновской трубки. Максимальное напряжение на трубке 70 кВ позволяет выполнять анализ по  $K$ -серии элементов от Sn на уровне кларковых содержаний до Eg и Yb в концентратах РЗЭ. Спектр регистрируется полупроводниковым детектором (ППД) из сверхчистого кремния площадью 25 мм<sup>2</sup> и разрешением 140 эВ по линии 5.9 кэВ с термоэлектрическим охлаждением на эффекте Пельтье. Содержания рассчитываются на основе варианта метода

фундаментальных коэффициентов, не требующего предварительной градуировки спектрометра с помощью СО.

Подготовку проб горных пород к элементному анализу выполняли по стандартной методике. Около 15 г истертых до размера частиц 0.074 мм образцов уплотняли в кювете с дном из майларовой пленки для обеспечения геометрии насыщенного слоя. Время набора спектров рентгеновской флуоресценции составляло 30 мин.

Для проведения ИНАА около 100 мг тех же образцов запечатывали в двойные полиэтиленовые пакетики и упаковывали стопкой в алюминиевую фольгу. Каждая упаковка, рассчитанная на отдельное облучение, включала 20 исследуемых образцов и циркониевый монитор (10 мг ZrO<sub>2</sub>), размещенный посередине. Длина упаковок составляла около 20 мм.

Упаковки облучали в течение 3 ч в одном из вертикальных каналов реактора ВВР-К при плотности потока нейтронов  $n \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Для уменьшения влияния градиента спектрального состава потока нейтронов упаковки ориентировали параллельно оси канала. При этом радиальная составляющая градиента (8.5% на 1 см) была одинакова для всех образцов, а аксиальной составляющей (1.2% на 1 см) можно пренебречь.

Гамма-спектрометрические измерения исследуемых образцов проводили несколько раз: спустя 7 дней “остывания” (определение La, Sm, Ho, Yb, Lu), 14 дней (Nd и второе измерение для определения Ho) и более 30 дней (определение Sc, Ce, Eu, Gd, Tb, Tm) для гарантированного распада  $^{153}\text{Sm}$  в качестве спектральной интерференции  $^{153}\text{Gd}$ . Время набора спектра составляло 20 мин, 40 мин и 2–3 ч соответственно. Использовали гамма-спектрометрический комплекс Canberra, включающий коаксиальный ППД из сверхчистого германия GX5019 (относительная эффективность регистрации 50%, энергетическое разрешение 1.86 кэВ по линии  $^{60}\text{Co}$  1332 кэВ) и многоканальный анализатор импульсов DSA-1000. Градуировку детектора по относительной эффективности регистрации проводили с помощью образцового источника гамма-излучения изотопов европия ( $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{155}\text{Eu}$ ). Набор и последующую обработку спектров осуществляли с помощью программного обеспечения, разработанного в Институте ядерной физики.

Основные ядерные параметры аналитических гамма-линий радионуклидов, используемых для определения содержаний РЗЭ, и учитываемые интерференции приведены в табл. 1.  $U(n, f)$  означает тот же самый радионуклид ( $^{140}\text{La}$  и т.д.) как продукт деления урана, содержащегося в образце.  $^{133}\text{Xe}$  — также продукт деления урана, но его учитывали как спектральную интерференцию. Влия-

**Таблица 1.** Основные ядерные параметры и интерференции радионуклидов, используемых в ИНАА для определения РЗЭ способом внутреннего стандарта

Радионуклид	Период полураспада, дней	Энергия, кэВ	Квантовый выход, %	Интерференции
<sup>59</sup> Fe	44.5	1099.2	56.5	
<sup>46</sup> Sc	83.8	889.3	99.9	
<sup>140</sup> La	1.7	1596.2	95.4	U(n, f)
<sup>141</sup> Ce	32.5	145.4	48.3	U(n, f)
<sup>147</sup> Nd	11.0	91.1	28.1	U(n, f)
<sup>153</sup> Sm	1.9	69.7	4.7	<sup>187</sup> W
<sup>152</sup> Eu	4943	121.8	28.7	
<sup>153</sup> Gd	240.4	103.2	21.1	<sup>153</sup> Sm, <sup>233</sup> Pa
<sup>160</sup> Tb	72.3	298.6	26.1	
<sup>166</sup> Ho	1.1	80.6	6.7	<sup>133</sup> Xe
<sup>170</sup> Tm	128.6	84.3	2.5	<sup>182</sup> Ta
<sup>175</sup> Yb	4.2	396.3	13.2	
<sup>177</sup> Lu	6.6	208.4	10.4	

ние других интерференций в близких по составу матрицах незначительно и не учитывалось.

Значения поправочных коэффициентов  $K_{a,c}$  для расчета содержаний способом внутреннего стандарта оценены ранее [22, 31] на основании

**Таблица 2.** Результаты (мкг/г) определения содержания РЗЭ в СО GBW-07110 (трахит-андезит) методами РФА и ИНАА ( $n = 1$ ,  $P = 0.95$ )

Элемент	Аттестованное содержание	Найдено	
		РФА	ИНАА
Sc	7.52 ± 0.43	–	7.18 ± 0.72
Y	28 ± 1	30.1 ± 8.3	–
La	62.5 ± 2.5	61 ± 13	58.9 ± 5.9
Ce	117 ± 7	122 ± 23	112 ± 11
Pr	13.2 ± 0.6	12.5 ± 4.4	–
Nd	47.2 ± 2.5	48.4 ± 8.3	46.8 ± 4.7
Sm	8.63 ± 0.23	10	8.31 ± 0.83
Eu	1.96 ± 0.07	–	1.93 ± 0.19
Gd	6.54 ± 0.40	–	6.70 ± 0.80
Tb	0.99 ± 0.07	–	0.96 ± 0.10
Ho	1.1 ± 0.1	–	1.21 ± 0.16
Tm	0.50 ± 0.04	–	0.50 ± 0.06
Yb	3.15 ± 0.10	–	3.16 ± 0.32
Lu	0.49 ± 0.04	–	0.50 ± 0.05
Fe, %	3.16 ± 0.04	3.14 ± 0.17	–

повторных облучений и измерений ряда соответствующих СО (от 7 до 15) с аттестованными значениями содержаний РЗЭ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2–11 приведены результаты определения содержаний РЗЭ в 10 СО различных геологических образцов с аттестованными содержаниями РЗЭ и железа. Диапазон изменения массовой доли РЗЭ в СО от субкларковых (07104, СТ-2А) до примерно удвоенных кларковых содержаний (СГ-4, СГД-2А). Отсутствие погрешности в графе “аттестованное значение” означает, что содержание ориентировочное.

Методикой выполнения измерений методом ЭДРФА не предусмотрено проведение параллельных определений. За результат измерения принято единичное определение со значением приписанной характеристики погрешности (показателя точности анализа,  $P = 0.95$ ) для соответствующего диапазона содержаний.

Значения показателя точности анализа  $\Delta$  методом ИНАА с использованием СВС оценены следующим образом ( $P = 0.95$ ):

$$\Delta(c_a) \approx 2c_a \left[ \varepsilon(J_a)^2 + \varepsilon(J_c)^2 + \varepsilon(c_c)^2 + \delta_a^2 \right]^{1/2},$$

где  $\varepsilon(J)$  – относительная погрешность скорости счета аналитической гамма-линии, %;  $\varepsilon(c_c)$  – относительная погрешность определения содержания внутреннего стандарта, %;  $\delta_a$  – относительное среднее квадратическое отклонение опреде-

ления РЗЭ компараторным ИНАА, оцененное с помощью СО, %.

Во всех СО методом ЭДРФА определены массовые доли Y и легких лантаноидов от La до Nd. В трех СО с аттестованными содержаниями легких РЗЭ, превышающими их кларковые содержания, определена массовая доля самария. В некоторых СО оценено содержание самария, если скорость счета  $K\alpha$ -линии удовлетворяла статистическому критерию. Отсутствие погрешности означает, что найденные содержания приближенные.

Высокая чувствительность определения La, Ce и Nd по сравнению с другими вариантами метода РФА обусловлена проведением анализа по  $K$ -серии, а также возбуждением характеристического излучения пробы рентгеновской трубкой. Однако при кларковых содержаниях La и Nd определить массовую долю Pr можно только приближенно. Чувствительность определения самария еще ниже, что вызвано резким возрастанием фона рассеянного излучения (рис. 1). Надежное определение самария возможно только при его содержании, превышающем кларковое вдвое.

Сравнение найденных и аттестованных содержаний показывает, что практически для всех СО систематическая погрешность определения РЗЭ (кроме самария) не превышает 10%. Относительное отклонение найденного содержания самария от аттестованного составляет ~15%. Такая точность определения околосларковых содержаний методом ЭДРФА обусловлена незначительным влиянием спектральных интерференций лантаноидов друг на друга при проведении анализа по  $K$ -серии. Основной мешающий элемент – барий, среднее содержание которого в земной коре (590 г/т) примерно на порядок превышает кларковые содержания La, Ce и Nd и на два порядка – Pr. От содержания бария зависит чувствительность и точность определения Pr и Nd, так как линия  $BaK\beta_1$  не разрешается ППД с  $PrK\alpha_1$ , а  $BaK\beta_2$  совпадает с  $NdK\alpha_1$ . Типичную картину спектральных интерференций иллюстрирует рис. 1, на котором приведен фрагмент спектра рентгеновской флуоресценции СО БИЛ-1. Этот СО отличается кларковыми содержаниями легких лантанидов и близкой к кларку аттестованной массовой долей Ba (710 г/т). Как видно, в спектре отсутствует пик  $PrK\alpha$ , интенсивность линии которого определяется при обработке спектра программным обеспечением РЛП-21Т. Аналогичным образом находится скорость счета линии  $NdK\alpha_1$ . Барий не влияет на определение церия и не мешает определению лантана до содержаний <10 г/т, если его содержание ниже кларкового (табл. 9,  $c_{Ba} = 227$  г/т).

Методом компараторного ИНАА определены в СО массовые доли скандия и 11 лантаноидов по долго- и среднеживущим радионуклидам (кроме Pr, Dy и Er) с использованием содержания железа

**Таблица 3.** Результаты (мкг/г) определения содержания РЗЭ в СО DC-73301 (горная порода) методами РФА и ИНАА ( $n = 1$ ,  $P = 0.95$ )

Элемент	Аттестованное содержание	Найдено	
		РФА	ИНАА
Sc	$6.1 \pm 0.4$	–	$5.84 \pm 0.59$
Y	$62 \pm 5$	$64 \pm 13$	–
La	$54 \pm 4$	$55 \pm 13$	$53.2 \pm 5.3$
Ce	$108 \pm 7$	$111 \pm 23$	$105 \pm 11$
Pr	$12.7 \pm 0.8$	$14.0 \pm 4.4$	–
Nd	$47 \pm 4$	$46.3 \pm 8.3$	$43.9 \pm 4.4$
Sm	$9.7 \pm 0.8$	$11.0 \pm 4.4$	$9.5 \pm 1.0$
Eu	$0.85 \pm 0.07$	–	$0.81 \pm 0.08$
Gd	$9.3 \pm 0.7$	–	$8.4 \pm 1.3$
Tb	$1.65 \pm 0.09$	–	$1.65 \pm 0.17$
Ho	$2.05 \pm 0.17$	–	$2.09 \pm 0.30$
Tm	$1.06 \pm 0.09$	–	$1.10 \pm 0.13$
Yb	$7.4 \pm 0.5$	–	$7.54 \pm 0.76$
Lu	$1.15 \pm 0.09$	–	$1.13 \pm 0.11$
Fe, %	$1.50 \pm 0.04$	$1.45 \pm 0.08$	–

**Таблица 4.** Результаты (мкг/г) определения содержания РЗЭ в СО GBW-07406 (почва) методами РФА и ИНАА ( $n = 1$ ,  $P = 0.95$ )

Элемент	Аттестованное содержание	Найдено	
		РФА	ИНАА
Sc	$15.5 \pm 0.9$	–	$15.8 \pm 1.6$
Y	$19 \pm 2$	$18.8 \pm 8.3$	–
La	$30 \pm 2$	$29.5 \pm 8.3$	$29.9 \pm 3.0$
Ce	$66 \pm 6$	$65 \pm 13$	$68.8 \pm 6.9$
Pr	$5.8 \pm 0.6$	7.3	–
Nd	$21 \pm 2$	$19.5 \pm 4.4$	$20.6 \pm 2.1$
Sm	$3.8 \pm 0.4$	–	$3.9 \pm 0.39$
Eu	$0.66 \pm 0.04$	–	$0.68 \pm 0.07$
Gd	$3.4 \pm 0.3$	–	$3.3 \pm 0.5$
Tb	$0.61 \pm 0.08$	–	$0.61 \pm 0.06$
Ho	$0.69 \pm 0.05$	–	$0.71 \pm 0.09$
Tm	$0.40 \pm 0.06$	–	$0.43 \pm 0.06$
Yb	$2.7 \pm 0.4$	–	$2.70 \pm 0.30$
Lu	$0.42 \pm 0.05$	–	$0.43 \pm 0.05$
Fe, %	$5.66 \pm 0.09$	$5.77 \pm 0.30$	–

**Таблица 5.** Результаты (мкг/г) определения содержания РЗЭ в СО GBW-07104 (горная порода) методами РФА и ИНАА ( $n = 1$ ,  $P = 0.95$ )

Элемент	Аттестованное содержание	Найдено	
		РФА	ИНАА
Sc	$9.5 \pm 0.7$	—	$8.9 \pm 0.90$
Y	$9.3 \pm 1.2$	8.7	—
La	$22 \pm 2$	$20.8 \pm 8.3$	$21.3 \pm 2.1$
Ce	$40 \pm 2$	$43.4 \pm 8.3$	$39.2 \pm 4.0$
Pr	$4.9 \pm 0.4$	3.4	—
Nd	$19 \pm 2$	$17.9 \pm 4.4$	$18.4 \pm 1.9$
Sm	$3.4 \pm 0.2$	—	$3.3 \pm 0.3$
Eu	$1.02 \pm 0.05$	—	$1.02 \pm 0.10$
Gd	$2.7 \pm 0.4$	—	$2.7 \pm 0.4$
Tb	$0.41 \pm 0.05$	—	$0.37 \pm 0.06$
Ho	$0.34 \pm 0.03$	—	$0.36 \pm 0.05$
Tm	$0.15 \pm 0.05$	—	$0.16 \pm 0.03$
Yb	$0.89 \pm 0.13$	—	$0.88 \pm 0.13$
Lu	$0.12 \pm 0.03$	—	$0.126 \pm 0.023$
Fe, %	$3.43 \pm 0.03$	$3.41 \pm 0.17$	—

**Таблица 7.** Результаты (мкг/г) определения содержания РЗЭ в СО ГБПГ-1 (гранат-биотитовый плагиогнейс) методами РФА и ИНАА ( $n = 1$ ,  $P = 0.95$ )

Элемент	Аттестованное содержание	Найдено	
		РФА	ИНАА
Sc	$14.3 \pm 2.2$	—	$14.1 \pm 1.4$
Y	$17.8 \pm 2.8$	$17.2 \pm 4.4$	—
La	$53 \pm 8$	$52 \pm 13$	$53.6 \pm 5.4$
Ce	$104 \pm 11$	$103 \pm 23$	$104 \pm 10$
Pr	$11.5 \pm 1.9$	$11.4 \pm 4.4$	—
Nd	$43.8 \pm 7.3$	$42.8 \pm 8.3$	$44.0 \pm 4.4$
Sm	$6.9 \pm 0.7$	4.8	$6.9 \pm 0.7$
Eu	$1.8 \pm 0.3$	—	$1.82 \pm 0.18$
Gd	$4.7 \pm 0.6$	—	$4.9 \pm 0.5$
Tb	$0.6 \pm 0.1$	—	$0.60 \pm 0.06$
Ho	$0.69 \pm 0.10$	—	$0.66 \pm 0.10$
Tm	$0.33 \pm 0.05$	—	$0.35 \pm 0.04$
Yb	$2.02 \pm 0.24$	—	$2.12 \pm 0.21$
Lu	$0.31 \pm 0.05$	—	$0.32 \pm 0.03$
Fe, %	$4.24 \pm 0.10$	$4.26 \pm 0.17$	—

**Таблица 6.** Результаты (мкг/г) определения содержания РЗЭ в СО СЧС-1 (черный сланец) методами РФА и ИНАА ( $n = 1$ ,  $P = 0.95$ )

Элемент	Аттестованное содержание	Найдено	
		РФА	ИНАА
Sc	$23 \pm 4$	—	$23.1 \pm 2.3$
Y	$28 \pm 5$	$27.1 \pm 8.3$	—
La	$30 \pm 5$	$27.6 \pm 8.3$	$31.5 \pm 3.2$
Ce	$58 \pm 11$	$61 \pm 13$	$63.3 \pm 6.3$
Pr	6.5	8.4	—
Nd	$28 \pm 5$	$29.2 \pm 8.3$	$30.4 \pm 3.1$
Sm	$5.7 \pm 0.9$	6.8	$6.1 \pm 0.6$
Eu	$1.2 \pm 0.2$	—	$1.24 \pm 0.15$
Gd	$6.1 \pm 1.1$	—	$6.2 \pm 0.8$
Tb	$0.95 \pm 0.15$	—	$0.91 \pm 0.09$
Ho	1.1	—	$1.1 \pm 0.2$
Tm	0.50	—	$0.52 \pm 0.05$
Yb	$2.9 \pm 0.5$	—	$3.06 \pm 0.31$
Lu	$0.44 \pm 0.07$	—	$0.46 \pm 0.05$
Fe, %	$3.90 \pm 0.09$	$3.86 \pm 0.17$	—

**Таблица 8.** Результаты (мкг/г) определения содержания РЗЭ в СО БИЛ-1 (Байкальский ил) методами РФА и ИНАА ( $n = 1$ ,  $P = 0.95$ )

Элемент	Аттестованное содержание	Найдено	
		РФА	ИНАА
Sc	$13 \pm 2$	—	$13.1 \pm 1.3$
Y	$30 \pm 4$	$28.6 \pm 8.3$	—
La	$45 \pm 6$	$45.5 \pm 8.3$	$44.7 \pm 4.5$
Ce	$80 \pm 5$	$86 \pm 13$	$81.7 \pm 8.2$
Pr	8	9.7	—
Nd	$39 \pm 5$	$38.7 \pm 8.3$	$38.4 \pm 3.9$
Sm	$7 \pm 1$	8.6	$7.2 \pm 0.7$
Eu	$1.4 \pm 0.2$	—	$1.42 \pm 0.14$
Gd	5.8	—	$6.0 \pm 0.8$
Tb	$0.9 \pm 0.1$	—	$0.92 \pm 0.09$
Ho	1	—	$1.0 \pm 0.2$
Tm	0.42	—	$0.42 \pm 0.05$
Yb	$2.9 \pm 0.4$	—	$2.83 \pm 0.28$
Lu	$0.40 \pm 0.05$	—	$0.43 \pm 0.05$
Fe, %	$4.91 \pm 0.10$	$4.90 \pm 0.17$	—

**Таблица 9.** Результаты (мкг/г) определения содержания РЗЭ в СО СТ-2А (трапп) методами РФА и ИНАА ( $n = 1, P = 0.95$ )

Элемент	Аттестованное содержание	Найдено	
		РФА	ИНАА
Sc	41 ± 6	—	38.5 ± 3.9
Y	29 ± 3	29.2 ± 8.3	—
La	8 ± 1	8.3	8.3 ± 0.8
Ce	22 ± 3	20.9 ± 8.3	20.0 ± 2.0
Pr	2.6 ± 0.4	3.9	—
Nd	13.2 ± 2.1	13.3 ± 4.4	12.9 ± 1.3
Sm	4.0 ± 0.5	—	3.9 ± 0.4
Eu	1.4 ± 0.2	—	1.34 ± 0.14
Gd	4.5 ± 0.7	—	4.5 ± 0.6
Tb	0.8 ± 0.1	—	0.82 ± 0.08
Ho	1	—	0.93 ± 0.16
Tm	0.44 ± 0.08	—	0.47 ± 0.06
Yb	3.3 ± 0.4	—	3.14 ± 0.32
Lu	0.44 ± 0.07	—	0.46 ± 0.05
Fe, %	10.23 ± 0.10	10.24 ± 0.45	—

**Таблица 10.** Результаты (мкг/г) определения содержания РЗЭ в СО СГ-4 (субщелочной гранит) методами РФА и ИНАА ( $n = 1, P = 0.95$ )

Элемент	Аттестованное содержание	Найдено	
		РФА	ИНАА
Sc	19 ± 4	—	15.6 ± 1.6
Y	77 ± 8	77 ± 13	—
La	91 ± 7	87 ± 13	85.6 ± 8.6
Ce	177 ± 27	187 ± 23	181 ± 18
Pr	22 ± 3	22.2 ± 8.3	—
Nd	84 ± 14	87 ± 13	84.0 ± 8.4
Sm	19 ± 3	16.7 ± 4.4	17.6 ± 1.8
Eu	0.64 ± 0.06	—	0.613 ± 0.062
Gd	15 ± 2	—	14.8 ± 1.8
Tb	2.5 ± 0.3	—	2.46 ± 0.25
Ho	2.6 ± 0.5	—	2.62 ± 0.31
Tm	1.1 ± 0.2	—	1.13 ± 0.17
Yb	7.4 ± 1.4	—	7.98 ± 0.80
Lu	1.3 ± 0.3	—	1.23 ± 0.13
Fe, %	2.14 ± 0.02	2.10 ± 0.17	—

по результатам ЭДРФА (табл. 2–11) в качестве внутреннего стандарта. Систематическая погрешность результатов ИНАА в основном не превышала 10% (11% при определении Gd в ДС-73301 (табл. 3) с коррекцией скорости счета  $^{153}\text{Gd}$  73% из-за спектральной интерференции  $^{233}\text{Pa}$ ; 13% при определении Sc и Yb в СГД-2А (табл. 11). Единственное значимое расхождение (21%) отмечено при определении скандия в СО СГ-4 (табл. 10), что на взгляд автора обусловлено недостаточной точностью определения аттестованного значения. Необходимо отметить, что систематическая погрешность определения компаратора железа в СО методом ЭДРФА как составляющая погрешности результатов ИНАА незначима по критерию “ничтожной погрешности”, поскольку она не превышала 3.5%.

В целом результаты анализа СО геологических образцов методами ЭДРФА и компараторного ИНАА продемонстрировали возможность высокочувствительного определения соответствующих РЗЭ по III категории точности согласно ОСТ 41-08-221-04 [32]. Сделанный вывод позволяет скомбинировать оба метода при проведении массового анализа геологических образцов на содержание РЗЭ, т.е. заменить определение части легких лантаноидов методом ИНАА на менее трудоемкий метод ЭДРФА.

Один из примеров такого комплексирования иллюстрирует табл. 12, где приведены результаты определения РЗЭ в 20 образцах некоторых горных пород с целью геохимических исследований. Учитывая субкларковые содержания РЗЭ, кроме иттрия, методом ЭДРФА количественно определены только La, Ce и Nd. Ориентировочные значения празеодима не приведены. Содержания неодима в двух образцах яшмы определены приближенно из-за наложения пика  $\text{BaK}\beta_2$ , многократно превышающего пик  $\text{NdK}\alpha_1$ . Найденные содержания лантана в этих двух образцах достоверны также из-за влияния бария, так как погрешность аппроксимации пика  $\text{LaK}\alpha_1$  не удовлетворяет статистическому критерию. Массовая доля бария в этих образцах составляет 0.50 и 1.74% соответственно. Фрагмент спектра рентгеновской флуоресценции образца яшмы с меньшим содержанием бария приведен на рис. 2.

Массовые доли лантана, найденные в этих двух образцах методом ИНАА, составляют 16.3 и 21.4 мкг/г соответственно, Nd — 12.9 и 18.2 мкг/г. Сравнение с ЭДРФА показывает, что определение неодима в образце розовой яшмы этим методом недостаточно. Таким образом, при отношениях содержаний  $c_{\text{Ba}}/c_{\text{La}}$  и  $c_{\text{Ba}}/c_{\text{Nd}}$ , превышающих кларковые отношения ( $\approx 13$  и  $\approx 20$ ) более чем на порядок, результаты определения La и Nd методом ЭДРФА с использованием РЛП-21Т становятся недостаточно надежными. Определение

**Таблица 11.** Результаты (мкг/г) определения содержания РЗЭ в СО СГД-2А (габбро эссекситовое) методами РФА и ИНАА ( $n = 1$ ,  $P = 0.95$ )

Элемент	Аттестованное содержание	Найдено	
		РФА	ИНАА
Sc	$26 \pm 3$	—	$23.0 \pm 2.3$
Y	$30 \pm 3$	$28.9 \pm 8.3$	—
La	$82 \pm 10$	$78 \pm 13$	$82.7 \pm 8.3$
Ce	$163 \pm 20$	$167 \pm 23$	$174 \pm 17$
Pr	$20.7 \pm 3.7$	$19.1 \pm 4.4$	—
Nd	$89 \pm 11$	$89 \pm 13$	$90.0 \pm 9.0$
Sm	$17 \pm 2$	$19.6 \pm 4.4$	$16.3 \pm 1.7$
Eu	$3.9 \pm 0.5$	—	$3.9 \pm 0.4$
Gd	$11.5 \pm 2.0$	—	$11.8 \pm 1.5$
Tb	$1.5 \pm 0.2$	—	$1.39 \pm 0.14$
Ho	$1.1 \pm 0.2$	—	$1.14 \pm 0.18$
Tm	0.35	—	$0.37 \pm 0.05$
Yb	$2.5 \pm 0.3$	—	$2.22 \pm 0.23$
Lu	$0.30 \pm 0.05$	—	$0.29 \pm 0.03$
Fe, %	$7.93 \pm 0.08$	$7.82 \pm 0.30$	—

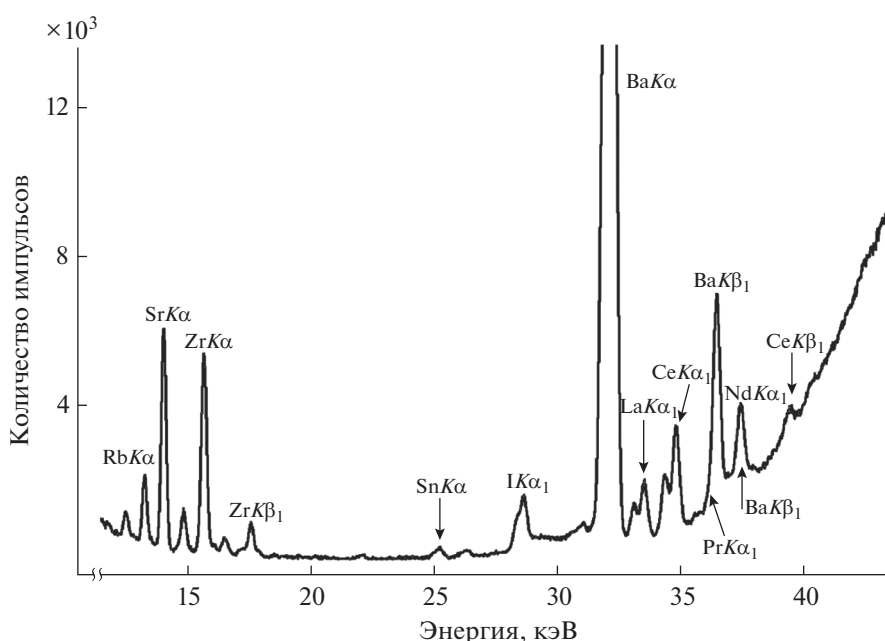
остальных элементов (табл. 12) выполнено компараторным ИНАА по стандартной методике.

В табл. 13 приведены результаты определения 14 РЗЭ в 20 образцах коры выветривания различных горных пород титано-редкоземельного ме-

сторождения Кундыбай в Костанайской области Казахстана. Интервал массовых долей РЗЭ в образцах составляет от одного до трех кларков с верхней границей, отвечающей бедным балансовым рудам. Надкларковые содержания РЗЭ и низкие значения отношений  $c_{Ba}/c_{La}$  и  $c_{Ba}/c_{Nd} < 20$  позволили достаточно надежно определить лантаноиды от La до Sm методом ЭДРФА. Оставшиеся РЗЭ определены методом ИНАА. Фрагмент спектра рентгеновской флуоресценции типичного образца с балансовым содержанием РЗЭ приведен на рис. 3.

Схема комплексирования методов ЭДРФА и компараторного ИНАА для определения содержаний РЗЭ в горных породах и других геологических объектах приведена на рис. 4. Сначала проводят экспрессный рентгенофлуоресцентный анализ всех образцов с определением 5–6 РЗЭ в зависимости от содержаний. Образцы, представляющие особенный интерес, анализируют компараторным ИНАА на содержание оставшихся РЗЭ. При необходимости повторяют определение La и Nd в случае высокого содержания Ba (около 0.5%). Такой подход позволяет получить необходимый объем информации об объекте исследования с существенной экономией времени и ресурсов.

*Данная работа выполнена в рамках Программы целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан (BR05236400).*



**Рис. 1.** Фрагмент спектра рентгеновской флуоресценции СО БИЛ-1.



Таблица 12. Результаты (мкг/г) определения содержания РЗЭ в горных породах методами РФА и ИНАА ( $n = 1, P = 0.95$ )

Образец	Sc	Y	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Tm	Yb	Lu
Песчаник	19.1 ± 1.9	26.8 ± 8.3	38.7 ± 8.3	80 ± 13	34.6 ± 8.3	5.93 ± 0.60	1.28 ± 0.13	4.71 ± 0.80	0.89 ± 0.09	1.09 ± 0.19	0.56 ± 0.07	3.01 ± 0.30	0.47 ± 0.05
Песчаник	6.66 ± 0.67	23.5 ± 8.3	26.5 ± 8.3	46.4 ± 8.3	21.9 ± 8.3	4.41 ± 0.44	0.97 ± 0.10	3.46 ± 0.49	0.66 ± 0.07	0.77 ± 0.13	0.37 ± 0.05	2.22 ± 0.22	0.34 ± 0.04
Песчаник лиловый	10.7 ± 1.1	19.6 ± 4.4	21.5 ± 8.3	46.8 ± 8.3	21.3 ± 8.3	3.99 ± 0.40	1.06 ± 0.11	3.50 ± 0.65	0.61 ± 0.06	0.71 ± 0.13	0.32 ± 0.04	1.88 ± 0.19	0.29 ± 0.03
Песчаник зеле- новатый	12.7 ± 1.3	20.4 ± 8.3	23.2 ± 8.3	46.0 ± 8.3	21.2 ± 8.3	5.69 ± 0.57	1.35 ± 0.14	4.21 ± 0.55	0.63 ± 0.07	0.70 ± 0.12	0.28 ± 0.06	1.61 ± 0.16	0.24 ± 0.03
Алевро-песча- ник	8.71 ± 0.87	22.2 ± 8.3	24.9 ± 8.3	49.0 ± 8.3	22.3 ± 8.3	4.39 ± 0.44	1.06 ± 0.11	4.13 ± 0.52	0.73 ± 0.08	0.84 ± 0.14	0.39 ± 0.05	2.28 ± 0.23	0.35 ± 0.04
Алевролит	15.9 ± 1.6	29.5 ± 8.3	20.7 ± 8.3	43.2 ± 8.3	21.8 ± 8.3	5.52 ± 0.55	1.45 ± 0.15	4.89 ± 0.84	0.90 ± 0.09	1.08 ± 0.18	0.49 ± 0.06	3.09 ± 0.31	0.49 ± 0.05
Алевролит	12.2 ± 1.2	38.6 ± 8.3	25.2 ± 8.3	57 ± 13	29.9 ± 8.3	6.49 ± 0.65	1.46 ± 0.15	5.29 ± 0.53	1.10 ± 0.11	1.39 ± 0.24	0.68 ± 0.07	4.42 ± 0.44	0.71 ± 0.07
Красный алев- ролит	8.72 ± 0.87	41.0 ± 8.3	25.1 ± 8.3	58 ± 13	29.9 ± 8.3	7.14 ± 0.72	1.21 ± 0.12	5.78 ± 0.64	1.14 ± 0.12	1.46 ± 0.25	0.72 ± 0.08	4.71 ± 0.47	0.74 ± 0.08
Черный алевролит	15.3 ± 1.5	27.9 ± 8.3	25.2 ± 8.3	54 ± 13	25.1 ± 8.3	5.40 ± 0.54	1.16 ± 0.12	4.90 ± 0.55	0.87 ± 0.09	1.02 ± 0.17	0.49 ± 0.05	3.00 ± 0.30	0.45 ± 0.05
Лиловый алев- ролит	15.5 ± 1.6	24.0 ± 8.3	30.8 ± 8.3	73 ± 13	26.7 ± 8.3	4.77 ± 0.48	1.01 ± 0.10	3.87 ± 0.77	0.74 ± 0.08	0.83 ± 0.15	0.44 ± 0.05	2.62 ± 0.26	0.41 ± 0.04
Кремнистый алевролит	19.1 ± 1.9	37.1 ± 8.3	26.6 ± 8.3	71 ± 13	37.0 ± 8.3	8.14 ± 0.82	2.12 ± 0.21	7.22 ± 0.86	1.17 ± 0.12	1.41 ± 0.24	0.63 ± 0.07	3.83 ± 0.34	0.59 ± 0.06
Яшма	7.91 ± 0.79	28.9 ± 8.3	27.8 ± 8.3	56 ± 13	25.6 ± 8.3	5.22 ± 0.52	1.19 ± 0.12	4.41 ± 0.81	0.85 ± 0.09	1.03 ± 0.18	0.49 ± 0.06	2.98 ± 0.30	0.46 ± 0.05
Яшма	3.55 ± 0.36	19.0 ± 4.4	<п.о.	40.7 ± 8.3	14	2.62 ± 0.26	0.53 ± 0.06	2.32 ± 0.40	0.43 ± 0.04	0.60 ± 0.10	0.27 ± 0.05	2.10 ± 0.21	0.33 ± 0.03
Яшма	9.78 ± 0.98	43.2 ± 8.3	15.4 ± 4.4	41.3 ± 8.3	21.0 ± 8.3	5.61 ± 0.56	0.99 ± 0.10	5.33 ± 0.74	1.09 ± 0.11	1.50 ± 0.22	0.69 ± 0.10	5.05 ± 0.51	0.79 ± 0.08
Яшма серо- зеленая	13.0 ± 1.2	37.2 ± 8.3	19.4 ± 4.4	48.8 ± 8.3	23.8 ± 8.3	5.18 ± 0.52	1.20 ± 0.12	4.94 ± 0.88	0.95 ± 0.09	1.14 ± 0.19	0.60 ± 0.07	4.05 ± 0.41	0.65 ± 0.07
Яшма розовая	5.44 ± 0.54	22.8 ± 8.3	<п.о.	65 ± 13	31	3.77 ± 0.38	0.68 ± 0.07	2.86 ± 0.42	0.56 ± 0.06	0.53 ± 0.08	0.38 ± 0.06	2.61 ± 0.26	0.40 ± 0.04
Яшмоид	9.83 ± 0.98	23.8 ± 8.3	19.5 ± 4.4	49.2 ± 8.3	19.5 ± 4.4	4.03 ± 0.41	0.91 ± 0.09	3.87 ± 0.60	0.63 ± 0.07	0.71 ± 0.12	0.39 ± 0.05	2.52 ± 0.25	0.40 ± 0.04
Туффит	6.18 ± 0.62	20.4 ± 8.3	13.5 ± 4.4	32.3 ± 8.3	14.4 ± 4.4	2.76 ± 0.28	0.60 ± 0.06	2.56 ± 0.37	0.48 ± 0.05	0.62 ± 0.10	0.29 ± 0.04	2.27 ± 0.23	0.36 ± 0.04
Туффит	7.57 ± 0.76	37.3 ± 8.3	18.1 ± 4.4	39.2 ± 8.3	19.8 ± 4.4	5.34 ± 0.54	1.06 ± 0.11	5.02 ± 0.75	0.90 ± 0.09	1.48 ± 0.20	0.58 ± 0.08	4.44 ± 0.45	0.69 ± 0.07
Туффо- песчаник	12.2 ± 1.2	19.3 ± 4.4	12.0 ± 4.4	29.1 ± 8.3	13.9 ± 4.4	3.07 ± 0.31	0.80 ± 0.08	2.78 ± 0.36	0.51 ± 0.05	0.72 ± 0.12	0.32 ± 0.05	2.28 ± 0.23	0.35 ± 0.04

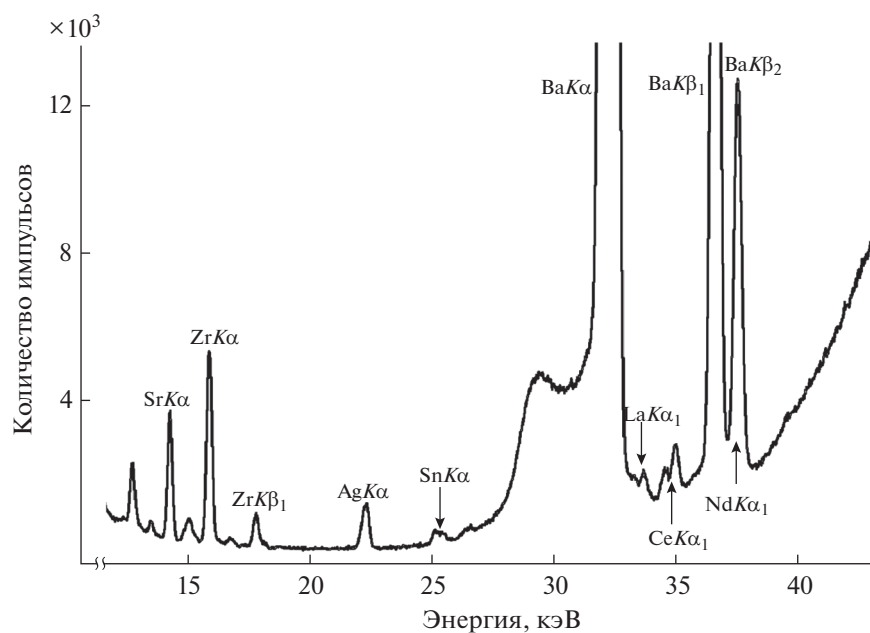


Рис. 2. Фрагмент спектра рентгеновской флуоресценции образца яшмы с содержанием бария 0.50%.

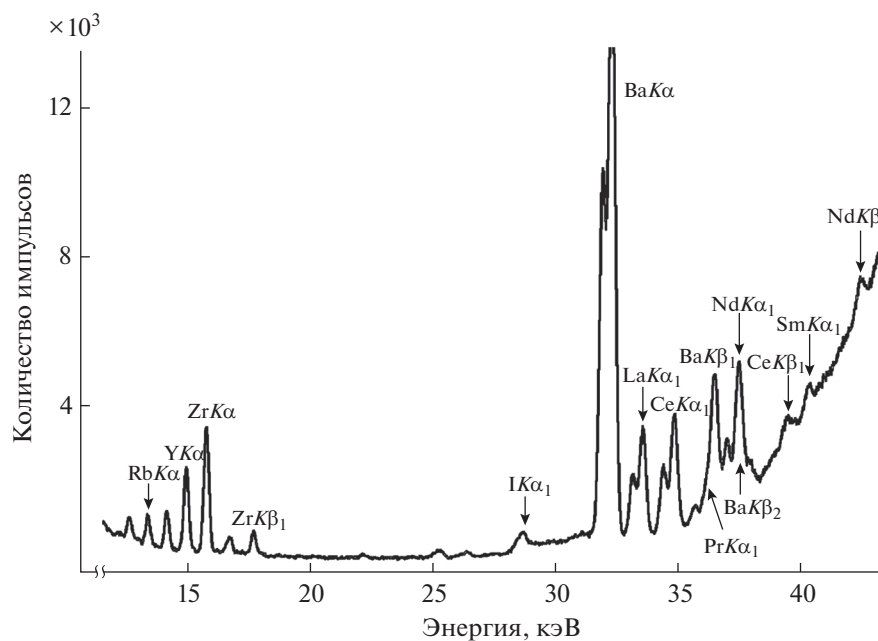


Рис. 3. Фрагмент спектра рентгеновской флуоресценции образца 1053.

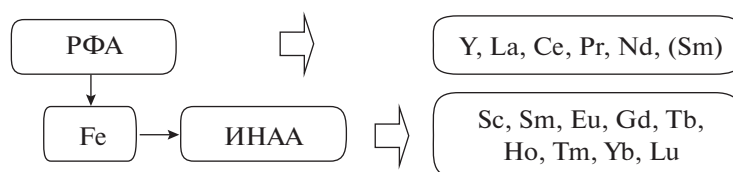


Рис. 4. Схема комплексирования энергодисперсионного РФА и компараторного ИНАА для определения редкоземельных элементов в геологических образцах.

Таблица 13. Результаты (мкг/г) определения содержания РЗЭ в пробах месторождения Кундыбай методами РФА и ИНАА ( $n = 1, P = 0.95$ )

Образец	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Tm	Yb	Lu
397	21.8 ± 2.2	75 ± 13	69 ± 13	211 ± 48	21.4 ± 8.3	83 ± 13	17.6 ± 4.4	3.89 ± 0.39	14.5 ± 1.5	2.49 ± 0.25	3.53 ± 0.52	1.27 ± 0.13	8.36 ± 0.84	1.18 ± 0.12
638	20.3 ± 2.0	166 ± 23	104 ± 23	123 ± 23	23.6 ± 8.3	91 ± 13	20.3 ± 8.3	4.65 ± 0.47	21.3 ± 2.3	3.48 ± 0.35	4.84 ± 0.73	1.74 ± 0.18	10.2 ± 1.0	1.56 ± 0.16
735	23.1 ± 2.3	80 ± 13	71 ± 13	65 ± 13	22.4 ± 8.3	95 ± 13	18.4 ± 4.4	4.77 ± 0.48	17.9 ± 2.1	2.43 ± 0.24	2.75 ± 0.43	1.10 ± 0.13	6.80 ± 0.68	1.04 ± 0.11
736	27.1 ± 2.7	105 ± 23	88 ± 13	86 ± 13	23.8 ± 8.3	106 ± 23	21.7 ± 8.3	5.43 ± 0.54	19.2 ± 2.2	3.08 ± 0.31	3.52 ± 0.52	1.40 ± 0.15	9.32 ± 0.93	1.44 ± 0.15
819	33.5 ± 3.4	84 ± 13	103 ± 23	107 ± 23	32.4 ± 8.3	134 ± 23	28.3 ± 8.3	4.52 ± 0.45	19.4 ± 2.1	2.35 ± 0.24	2.96 ± 0.44	1.25 ± 0.14	7.97 ± 0.80	1.17 ± 0.12
820	44.1 ± 4.4	90 ± 13	65 ± 13	176 ± 23	23.1 ± 8.3	95 ± 13	21.9 ± 8.3	5.29 ± 0.53	19.9 ± 2.6	2.92 ± 0.29	3.43 ± 0.51	1.38 ± 0.15	8.91 ± 0.89	1.30 ± 0.13
860	24.4 ± 2.5	89 ± 13	52 ± 13	124 ± 23	15.5 ± 4.4	61 ± 13	11.0 ± 4.4	3.15 ± 0.32	10.0 ± 1.5	2.20 ± 0.22	3.37 ± 0.50	1.40 ± 0.14	10.0 ± 1.0	1.53 ± 0.16
861	24.8 ± 2.5	93 ± 13	96 ± 13	192 ± 23	26.0 ± 8.3	105 ± 23	22.4 ± 8.3	4.62 ± 0.46	16.5 ± 2.2	2.66 ± 0.27	3.22 ± 0.48	1.31 ± 0.16	8.46 ± 0.85	1.22 ± 0.12
907	18.2 ± 1.8	122 ± 23	46.4 ± 8.3	103 ± 23	13.0 ± 4.4	49.1 ± 8.3	11.3 ± 4.4	2.66 ± 0.27	12.1 ± 1.6	2.17 ± 0.22	3.22 ± 0.48	1.31 ± 0.13	8.74 ± 0.88	1.31 ± 0.13
910	21.6 ± 2.2	144 ± 23	64 ± 13	127 ± 23	17.8 ± 4.4	67 ± 13	16.4 ± 4.4	3.49 ± 0.35	17.7 ± 2.0	2.96 ± 0.30	4.85 ± 0.73	1.86 ± 0.19	12.2 ± 1.2	1.86 ± 0.19
963	30.9 ± 3.1	99 ± 13	108 ± 23	116 ± 23	30.4 ± 8.3	124 ± 23	26.8 ± 8.3	6.39 ± 0.64	21.5 ± 2.4	3.27 ± 0.33	4.05 ± 0.61	1.52 ± 0.17	9.53 ± 0.94	1.39 ± 0.14
964	29.7 ± 3.0	103 ± 23	98 ± 13	76 ± 13	26.6 ± 8.3	109 ± 23	24.9 ± 8.3	6.05 ± 0.61	20.2 ± 2.6	3.41 ± 0.34	4.02 ± 0.63	1.41 ± 0.17	10.1 ± 1.0	1.46 ± 0.15
1026	33.3 ± 3.4	56 ± 13	69 ± 13	145 ± 23	20.9 ± 8.3	81 ± 13	15.9 ± 4.4	4.12 ± 0.41	13.7 ± 1.8	2.11 ± 0.21	2.61 ± 0.40	0.98 ± 0.14	7.00 ± 0.70	1.03 ± 0.10
1028	26.7 ± 2.7	117 ± 23	116 ± 23	63 ± 13	29.2 ± 8.3	104 ± 23	22.0 ± 8.3	5.21 ± 0.52	18.8 ± 2.3	3.09 ± 0.31	3.60 ± 0.54	1.30 ± 0.16	9.15 ± 0.92	1.37 ± 0.14
1029	31.0 ± 3.1	82 ± 13	99 ± 13	68 ± 13	21.3 ± 8.3	76 ± 13	15.0 ± 4.4	3.89 ± 0.39	15.9 ± 1.7	2.48 ± 0.25	3.18 ± 0.48	1.14 ± 0.12	7.37 ± 0.74	1.07 ± 0.11
1053	14.8 ± 1.5	107 ± 23	105 ± 23	111 ± 23	30.3 ± 8.3	116 ± 23	29.1 ± 8.3	5.50 ± 0.55	21.3 ± 2.2	3.23 ± 0.33	4.17 ± 0.63	1.67 ± 0.17	11.9 ± 1.2	1.79 ± 0.18
1117	66.9 ± 6.7	133 ± 23	68 ± 13	34.0 ± 8.3	22.0 ± 8.3	104 ± 23	32.9 ± 8.3	9.49 ± 0.95	31.6 ± 3.2	4.73 ± 0.47	6.33 ± 0.95	2.64 ± 0.26	18.4 ± 1.9	2.68 ± 0.27
1173	19.5 ± 2.0	91 ± 13	108 ± 23	125 ± 23	28.5 ± 8.3	108 ± 23	20.1 ± 8.3	5.25 ± 0.53	18.8 ± 2.1	2.99 ± 0.30	4.04 ± 0.61	1.58 ± 0.16	11.2 ± 1.1	1.67 ± 0.17
1174	19.9 ± 2.0	83 ± 13	71 ± 13	107 ± 23	19.6 ± 4.4	76 ± 13	17.0 ± 4.4	4.31 ± 0.43	16.2 ± 2.1	2.76 ± 0.28	3.74 ± 0.56	1.57 ± 0.17	10.7 ± 1.1	1.62 ± 0.16
1220	46.3 ± 4.6	177 ± 23	49.0 ± 8.3	50 ± 13	17.2 ± 4.4	65 ± 13	23.8 ± 8.3	5.18 ± 0.52	19.8 ± 2.0	3.62 ± 0.36	6.37 ± 0.64	1.78 ± 0.22	12.8 ± 1.3	1.92 ± 0.19

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аксентов К.И., Саттарова В.В.* Геохимия редкоземельных элементов в современных донных отложениях Амурского залива (*Японское море*) // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 7. С. 1323.
2. *Матвеева С.С.* Редкоземельные элементы как геохимические индикаторы природы рудоносных флюидов на месторождениях грейзеновой формации // Доклады Академии наук. 1996. Т. 351. № 2. С. 249.
3. *Бобров В.А., Щербаков Ю.Г.* Редкоземельные элементы в магматических породах: Сб. науч. тр. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1988. 155 с.
4. *El-Taher A.* Nuclear analytical techniques for detection of rare earth elements // J. Rad. Nucl. Appl. 2018. V. 3. № 1. P. 53.
5. *Gorbatenko A.A., Revina E.I.* A review of instrumental methods for determination of rare earth elements // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 14. P. 1375.
6. *Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., Polowniak M., Kita A., Sitko R.* Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review // J. Anal. At. Spectrom. 2011. V. 26. P. 2373.
7. *Schramm R.* Use of X-ray fluorescence analysis for the determination of rare earth elements // Phys. Sci. Rev. 2016. V. 1. № 9. (online). <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0061>
8. *Papaefthymiou H., Papatheodorou G.* A comparison between INAA and ICP-MS for the determination of element concentrations in marine sediments // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. V. 289. P. 679.
9. *Stosch H.-G.* Neutron activation analysis of the rare earth elements (REE) – with emphasis on geological materials // Phys. Sci. Rev. 2016. V. 1. № 8. (online). <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0062>
10. *Damascena K.F.R., dos Santos Amaral R., dos Santos Junior J.A., Genezini F.A., da Silva A.A., Romulo S.C.M.* Rare-earth elements in uranium deposits in the municipality of Pedra, Pernambuco, Brazil // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. V. 304. P. 1053.
11. *Baccolo G., Clemenza M., Delmonte B.* Assessing the geochemical fingerprint of the 2010 Eyjafjallajökull tephra through instrumental neutron activation analysis: a trace element approach. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. V. 306. P. 429.
12. *Sapannesi G., Rosada A., Manigrasso M., Avino P.* Rare earth elements, thorium and uranium in ores of the North-Latium (Italy) // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. V. 291. P. 163.
13. *El-Taher A.* Rare earth elements content in geological samples from eastern desert, Egypt, determined by instrumental neutron activation analysis // Appl. Radiat. Isotopes. 2010. V. 68. № 9. P. 1859.
14. *Rezaee Kh., Saion E.B., Khalik Wood A.* Rare earth elements determination and distribution patterns in surface marine sediments of the South China Sea by INAA, Malaysia // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. V. 283. P. 823.
15. *Watanabe K., Suzuki M.* Analytical data of geologic obsidians from Japan by INAA using middle- and long-lived nuclides // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. V. 279. P. 459.
16. *Ravisankar R., Manikandan E., Dheenathayalu M., Jogeswara Rao B., Seshadreesan N.P., Nair K.G.M.* Determination and distribution of rare earth elements in beach rock samples using instrumental neutron activation analysis (INAA) // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2006. V. 251. P. 496.
17. *De Corte F.* The standardization of standardless NAA // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2001. V. 248. № 1. P. 13.
18. *Lin X., Henkelmann R.* The internal comparator method // Anal. Bioanal. Chem. 2004. V. 379. P. 210.
19. *Shinde A.D., Acharya R., Reddy A.V.R.* Trace element determination in high-purity aluminum clad samples by  $k_0$ -based internal monostandard instrumental neutron activation analysis // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. V. 299. P. 1287.
20. *Tiwari S., Nair A.G.C., Acharya R., Reddy A.V.R., Goswami A.* // Analysis of uranium bearing samples for rare earth and other elements by  $k_0$ -based internal monostandard INAA method // J. Nucl. Radioch. Sci. 2007. V. 8. P.25.
21. *Князев Б.Б., Горлачев И.Д., Березовский Д.А.* Использование результатов РФА в качестве внутреннего стандарта в НАА // Изв. НАН РК. Сер. физ.-мат. 2008. Т. 2. С. 73.
22. *Silachyov I.* Rare earths analysis of rock samples by instrumental neutron activation analysis, internal standard method // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. V. 310. iP. 573.
23. *Karivai A., Zuzaan P., Gustova V.* A method for the determination of some rare earth elements and their correlation with thorium using X-ray fluorescence // Phys. Part. Nuclei Lett. 2011. V. 6. № 8. P. 576.
24. *Zuzaan P., Gansukh N., Bolortuya D.* Radionuclide induced energy dispersive X-ray fluorescence for the determination of La, Ce, Pr and Nd and their content sums in the rare-earth ores // X-ray Spectrom. 2010. V. 39. № 1. P. 52.
25. *Зинин Д.С., Бушуев Н.Н., Кузнецов В.В.* Рентгенофлуоресцентное определение La, Ce, Pr, Nd и Sm в промышленных осадках сульфата кальция с использованием линейного регрессионного анализа // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 3. С. 226. (Zinin D.S., Bushuev N.N., Kuznetsov V.V. X-ray fluorescence determination of La, Ce, Pr, Nd, and Sm in industrial sediments of calcium sulfate using linear regression analysis // J. Analyt. Chem. 2017. V. 72. № 3. P. 279.)
26. *Suvorova D., Khudonogova E., Revenko A.* X-ray fluorescence determination of Cs, Ba, La, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition // X-ray Spectrom. 2017. V. 46. № 3. P. 200.

27. *Sitko R., Zawisza B., Czaja M.* Fundamental parameters method for determination of rare earth elements in apatites by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2005. V. 20. № 8. P. 741.
28. *Orescanin V., Mikelic L., Roje V., Lulie S.* Determination of lanthanides by source excited energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) method after preconcentration // *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 570. № 2. P. 277.
29. *Пушкин С.Г., Михайлов В.А.* Компараторный нейтронно-активационный анализ. Изучение атмосферных аэрозолей. Новосибирск: Наука, 1989. 125 с.
30. *Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П., Резников Р.С.* Нейтронно-активационный анализ горных пород на редкие элементы. М.: Недра, 1978. 101 с.
31. *Силачев И.Ю.* Определение содержания редкоземельных металлов в фосфатном сырье и продуктах его переработки компараторным ИНАА с использованием реактора ВВР-К // *Изв. НАН РК. Сер. хим. и техн.* 2017. Т. 426. № 6. С. 103.
32. ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М.: Изд-во ВИМС, 2004. 23 с.