

ГЕОЛОГИЯ, ПОИСКИ И РАЗВЕДКА ТВЕРДЫХ
ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, МИНЕРАГЕНИЯ

Научная статья

УДК 543.427.4

EDN: XMHYIB

DOI: 10.21285/2686-9993-2023-46-4-390-401

**Экспрессный рентгенофлуоресцентный анализ
как современная альтернатива традиционным спектральным
методам при решении задач геохимических поисков**О.В. Кузнецова^{a✉}, О.Л. Качор^b, И.А. Матюхин^c, З.Л. Икрамов^d, А.В. Паршин^e^{a-e}Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия^eИнститут геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия

Резюме. Цель данного исследования заключалась в представлении результатов исследования возможностей современных портативных экспрессных рентгенофлуоресцентных анализаторов при решении задач геолого-геохимических поисков. На примере использования анализатора SciAps X200 были изучены метрологические показатели для результатов анализа портативными приборами. В работе показаны результаты оценки точности аналитических исследований по государственным стандартным образцам. Воспроизводимость результатов анализа рассчитана на основе проб с перспективных на золото участков Бодайбинского синклиория. Доказано, что точность метода находится на высоком уровне, погрешности измерений во многих случаях кратно ниже допустимых аттестованных значений. Показано, что воспроизводимость составила 0,5–20 % в зависимости от элемента, что в большинстве случаев существенно ниже, чем допускает методика анализа. Представлены результаты межлабораторных сравнительных испытаний, подтверждающие сопоставимость аналитических результатов стационарных и портативных рентгенофлуоресцентных анализаторов. Для ряда значимых элементов авторами обосновано отсутствие необходимости в уточнении результатов полевого экспрессного рентгенофлуоресцентного анализа с помощью трудоемких и затратных методов с кислотным разложением – атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии. Доказано, что внедрение портативного экспрессного оборудования в практику геолого-поисковых работ позволит проводить аналитические исследования «на месте» в режиме реального времени.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентные методы анализа, портативные аналитические приборы, геохимический поиск, химический анализ

Для цитирования: Кузнецова О.В., Качор О.Л., Матюхин И.А., Икрамов З.Л., Паршин А.В. Экспрессный рентгенофлуоресцентный анализ как современная альтернатива традиционным спектральным методам при решении задач геохимических поисков // Науки о Земле и недропользование. 2023. Т. 46. № 4. С. 390–401. <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2023-46-4-390-401>. EDN: XMHYIB.

GEOLOGY, PROSPECTING AND EXPLORATION
OF SOLID MINERALS, MINERAGENY

Original article

**Rapid X-ray fluorescence analysis as a modern alternative to traditional
spectral methods in geochemical prospecting**Olga V. Kuznetsova^{a✉}, Olga L. Kachor^b, Igor A. Matyuhin^c,
Ziyoviddin L. Ikramov^d, Alexander V. Parshin^e^{a-e}Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia^eA.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia

Abstract. The purpose of the study is to present the research results of the capabilities of modern portable rapid X-ray fluorescence analyzers when solving problems of geological and geochemical prospecting. On example of the applied SciAps

© Кузнецова О.В., Качор О.Л., Матюхин И.А., Икрамов З.Л., Паршин А.В., 2023



X200 analyzer, the metrological indicators for the analysis results by portable instruments have been studied. The accuracy assessment results of analytical studies according to state standard reference samples are shown. Reproducibility of the analysis results is calculated on the basis of samples from promising gold sites of the Bodaibo synclinorium. The method is proved to be of high precision, and measurement errors in many cases are many times lower than the permissible certified values. The reproducibility is shown as 0,5–20 % depending on the element, which in most cases is significantly lower than the methodology permits. The results of interlaboratory comparative tests confirming the comparability of the analytical results of stationary and portable X-ray fluorescence analyzers are presented. For a number of significant elements, the authors have substantiated the lack of need to refine the results of the field rapid X-ray fluorescence analysis using labor-intensive and expensive methods with acid decomposition - atomic emission and atomic absorption spectroscopy. It has been proved that introduction of portable express equipment into geological prospecting works will make it possible to conduct real-time "on site" analytical studies.

Keywords: X-ray fluorescence analysis methods, portable analytical instruments, geochemical prospecting, chemical analysis

For citation: Kuznetsova O.V., Kachor O.L., Matyuhin I.A., Ikramov Z.L., Parshin A.V. Rapid X-ray fluorescence analysis as a modern alternative to traditional spectral methods in geochemical prospecting. *Nauki o Zemle i nedropol'zovanie = Earth sciences and subsoil use*. 2023;46(4):390-401. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2023-46-4-390-401>. EDN: XMXIYB.

Введение

Решение геолого-поисковых задач в большинстве случаев требует определения химического состава горных пород, руд и минералов. В современной практике для этого наиболее часто используются спектральные методы анализа, такие как атомно-абсорбционный анализ, атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [1–4]. Эти методы позволяют выявлять любые значимые аномалии содержаний химических элементов относительно фоновых значений и таким образом решать задачи геохимических поисков. В рамках подобных работ производится отбор и анализ тысяч и десятков тысяч проб с одного участка, что крайне трудоемко и продолжительно: после завершения полевых работ, которые обычно проводятся на участках, удаленных от транспортной инфраструктуры, весь отобранный материал требуется сперва доставить в лабораторию, в которой будет произведено предварительное разложение с целью перевода определяемых компонентов в раствор, а затем с применением спектральных методов анализа будет получен аналитический результат. Доставка проб в лабораторию может занимать недели, операции пробоподготовки и анализа занимают до суток на партию проб (20–50 шт.). Таким образом, результат химико-аналитических работ станет доступен для интерпретации гораздо позже завершения полевого сезона. Это автоматически продлевает геологический проект на следующий год, что весьма нежелательно в современных условиях, а принимать оперативные решения на основе получаемых данных, гибко менять план работ не получится. Следует от-

метить и неблагоприятные факторы, влияющие на качество результата – от потери проб при доставке до возможного вклада случайных погрешностей во время перевода пробы из твердого состояния в раствор, кроме того, существует вероятность потерь определяемых элементов при термическом озолении материала проб.

В этих условиях более перспективен метод неdestructивного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), который позволяет за несколько минут определять содержание 20–50 элементов в пробе и минимизировать возможную ошибку оператора при пробоподготовке, так как вся традиционная пробоподготовка при РФА сводится к ситовке, истиранию исследуемого материала и последующему прессованию «таблетки». Несмотря на очевидные преимущества, использование данного метода при решении задач геохимических поисков ограничено. Это обусловлено необходимостью использования для градуировки государственных стандартных образцов (ГСО) состава или образцов с установленным опорным значением состава, идентичных исследуемым пробам [5], а также влиянием распространенного в отрасли мнения о полуколичественном уровне измерений РФА, в связи с чем он не рассматривается как возможный аналог высокоточных методов. Вторая проблема в значительной степени обусловлена первой, так как выбор ГСО ограничен имеющимися в стране аттестованными образцами [6], а наборы эталонных коллекций не находятся в открытом доступе, что резко ограничивает возможность качественной градуировки и калибровки под конкретные задачи и действительно сильно снижает качество результатов [7, 8]. Кроме того, предыдущие поколения



химико-аналитической аппаратуры, а также часто применяемые для экспрессного анализа горных пород и руд портативные анализаторы, предназначенные для задач, отличных от геохимических (анализ сплавов, разбракровка металлорама и т. д.), зачастую не обеспечивали необходимой чувствительности в отношении нижних пределов обнаружения значимых элементов – даже в случае наличия ГСО.

Тем не менее развитие приборно-аналитической базы в последние годы привнесло несомненные дополнительные плюсы в применение метода РФА [9]. Одним из главных преимуществ рентгенофлуоресцентных методов стало появление портативных экспрессных РФА-анализаторов с детекторами высокого напряжения (до 50–55 кВ), что существенно выше, даже чем у стационарной аппаратуры прошлых поколений, и зачастую обеспечивает большую информативность, чем повышение мощности трубок. Постепенное внедрение такого оборудования в практику геолого-поисковых работ дает проводить аналитические исследования «на месте» в режиме реального времени, что позволяет оперативно реагировать на изменения в химическом составе материалов и принимать соответствующие решения без дорогостоящего вывоза большого объема проб в лабораторию. Такой анализ не требует сложной пробоподготовки и изготовления «таблеток», как для стационарных лабораторных приборов РФА, измерение одной пробы на содержание 20–50 элементов проводится в течение нескольких минут.

В данной работе на примере ряда цветных и благородных металлов мы хотим показать, что чувствительность современной аппара-

туры для РФА в совокупности с правильными калибровками позволяет обнаруживать элементы в количествах, достаточных для успешного решения задач геологических поисков. Таким образом, целью исследования является формирование базиса в опровержение представлений о предварительном полуколичественном характере экспрессного полевого РФА-анализатора и того, что он требует дальнейшего уточнения традиционными спектральными методами в стационарной лаборатории.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились в химико-аналитической лаборатории института «Сибирская школа геонаук» Иркутского национального исследовательского технического университета. Использовался портативный РФА-анализатор SciAps X200 «Геохимия» (рентгеновская трубка с золотым анодом с максимальным напряжением 50 кВ, полупроводниковый SSD-детектор) (рисунок). Паспортные данные по пределам обнаружения приведены в табл. 1. Следует отметить, что данный анализатор относится к позапрошлому поколению РФА-анализаторов данного производителя, заметно уступая наиболее современной аппаратуре как по мощности, так и по напряжению детектора. Таким образом, в исследовании применялось доступное по цене и далеко не уникальное по характеристикам оборудование, обладающее при этом необходимыми, по нашему мнению, ключевыми характеристиками – достаточно высоким напряжением трубки и возможностью самостоятельной калибровки.



*Рентгенофлуоресцентный анализатор SciAps X200
SciAps X200 X-ray fluorescence analyzer*



Таблица 1. Пределы обнаружения элементов для анализатора SciAps X200, мг/кг
Table 1. Element detection limits for the SciAps X200 analyzer, mg/kg

Элемент	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	P	K	Ca	W	Hg	Pb
Предел обнаружения	2	2	4	5	18	500	50	50	12	3	3
Элемент	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo
Предел обнаружения	10	5	10	15	8	30	5	5	3	3	2

Как видно из табл. 1, нижний предел обнаружения по основным элементам не превышает их кларковых значений [10, 11]. Это потенциально позволяет выявлять значимые отклонения содержаний элементов в земной коре, однако напрямую не свидетельствует о применимости на конкретном участке или в регионе. Кроме того, геолого-поисковые задачи, в отличие от, например, экологических, требуют не столько выдачи протоколов химического анализа в соответствии с заданными государственными стандартами, санитарно-эпидемиологическими правилами и нормами или иными нормативными документами и диапазонами измерений, сколько понимания реальных возможностей аппаратуры и методики в отношении возможностей определения диапазонов реальной чувствительности. Для этого необходимо произвести исследование пределов определения элементов и оценки динамического диапазона определяемых содержаний [12] в сопоставлении с реальным геохимическим фоном объекта или региона – юга Сибирского кратона [13, 14]. В данном случае объектами исследования являлись пробы с участков Бодайбинского синклинория – одного из наиболее перспективных на рудное золото районов России, потенциал которого на обнаружение новых объектов еще далеко не исчерпан [13–15], что и определяет выбор данных проб для настоящего исследования. Рядовые пробы относились к одному из двух основных рудоперспективных стратиграфических подразделений

[16, 17] – аунакитской свите (пробы Au-40-18 и др.). Исследуемые пробы были отобраны в рамках обычных коммерческих геолого-поисковых работ и отситованы и истерты по стандартной методике. Для калибровки применялись эталонные коллекции с аунакитской свиты и государственные стандартные образцы почв.

Для установления возможности применения РФА-анализатора SciAps X200 в высокоточных аналитических работах необходимо в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002¹ оценить точность выполнения измерений в соответствии со стандартизированной процедурой. Расчеты точности и воспроизводимости результатов проведены по РМГ 61-2003².

Результаты исследования и их обсуждение

В первую очередь произведена оценка точности РФА с помощью стандартных образцов почв: СЛг-1 (стандартный образец состава сланца черного); СЧС-1 (стандартный образец состава сланца черного); СГХМ-3 (стандартный образец состава карбонатно-силикатных рыхлых отложений); СГХМ-4 (стандартный образец состава алюмосиликатных рыхлых отложений). Сопоставление результатов РФА образцов почв, полученных на основании серии из 15 измерений, и аттестованных значений для некоторых элементов, приведенных в паспортах на стандартные образцы, представлены в табл. 2.

¹ ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. М.: Стандартинформ, 2009. 22 с.

² РМГ 61-2003. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2007. 45 с.



Таблица 2. Оценка точности результатов рентгенофлуоресцентного анализа с помощью стандартных образцов состава почв
Table 2. Accuracy evaluation of X-ray fluorescence analysis results using the reference samples of soil composition

Элемент	Содержание, мг/кг							
	СГХМ-3		СГХМ-4		СЧС-1		СЛг-1	
	Паспорт	Показания РФА	Паспорт	Показания РФА	Паспорт	Показания РФА	Паспорт	Показания РФА
As	90*	87±9	7000*	7220±114	40±7	51±6	46±8	46±4
Ba	350±60	387±37	390±60	384±35	720±120	714±42	376±46	397±35
Cu	260±20	258±15	250±30	278±16	34±6	29±8	39±7	31±7
Fe	74130±1400	75149±997	36680±490	37089±572	38990±840	39284±628	52290±1190	53161±663
Mn	3873±232	4121±124	852±77	903±57	442±47	471±50	852±62	903±54
Ni	19±3	20±9	25±2	32±11	39±6	45±10	50±7	60±12
Pb	200*	196±8	110±10	122±8	8,2±1,4	11±3	14±3	16±3
Rb	40±1	44±2	190±30	212±5	140±10	155±5	112±11	121±5
Sn	4±1	8±4	400±100	446±15	2,2±0,4	Н. о.	3,2*	5±2
Sr	180±20	176±4	200±30	185±4	150±15	160±4	142±15	145±4
Zn	140±10	134±9	390±40	410±17	96±11	104±9	97±13	92±7

Примечание. * – в паспорте государственных стандартных образцов отсутствуют сведения о погрешности аттестованного значения. Н. о. – не обнаружено

Как видно из данных табл. 2, результаты РФА достигают высокой точности, не уступающей зарекомендовавшим себя спектральным методам, а зачастую превосходящей их, в частности атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой [18, 19].

На эталонных коллекциях проб аунакитской свиты были уточнены калибровочные графики РФА-анализатора. Дальнейшее определение химического состава проб Бодайбинского рудного узла по схеме дисперсионного анализа позволило определить погрешности,

характеризующие воспроизводимость результатов анализа. Данные по некоторым элементам, рассчитанные по результатам анализа 18 проб, представлены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, воспроизводимость составила 0,5–20 % в зависимости от элемента, что в большинстве случаев кратно ниже, чем допускает методика анализа. Следует обратить особое внимание на достижение реальной чувствительности по мышьяку, который зачастую выступает ключевым спутником золота, до 3 мг/кг, что втрое превышает возмож-

Таблица 3. Воспроизводимость результатов рентгенофлуоресцентного анализа
Table 3. Reproducibility of X-ray fluorescence analysis results

Определяемый компонент	Диапазоны содержания компонента в изученных пробах, мг/кг	Рассчитанная воспроизводимость для данного диапазона концентраций, %	Допустимая методикой воспроизводимость для данного диапазона концентраций, %
Ba	250–1000	4	20
Ti	2000–7000	1	20
Cr	50–110	5	20
Mn	60–600	8	20
Fe	15000–80000	0,5	10
Ni	10–40	14	20
Cu	10–50	12	20
Zn	20–80	5	20
As	3–25	11	20
Mo	2–40	20	20
Pb	10–50	7	20
K	5000–25000	1	10
Ca	500–2500	4	10



ности методики по ГОСТ 33850-2016³. Это важно, так как фоновые концентрации мышьяка в стратиграфических подразделениях изучаемого региона составляют от 7–8 мг/кг (для бужуйтинской свиты), что делает метрологию анализа на уровне государственного стандарта неудовлетворительной и ставит вопрос об уточнении результатов РФА методами эмиссионной и абсорбционной спектрометрии. Вывод о достаточной чувствительности правильно выполненного РФА подтверждается при сопоставлении данных из табл. 2 и 3 с литературными данными по концентрациям и других элементов (бария, никеля, меди, цинка и др.) в породах исследуемого региона [13, 15, 16]. Например, согласно источнику [13], изменчивость концентраций таких металлов, как медь, никель, свинец, в породах Северного Забайкалья находится на уровне 0,4–5 по сравнению с содержаниями элементов в образце СЧС-1, и в случае каждого из исследуемых элементов удается надежно определять значения концентраций элементов от уровня «ниже фона» до околорудных концентраций с высокой воспроизводимостью и высокой точностью, что исключает необходимость дополнительного применения методов с кислотным разложением. Допустимо отметить, что даже прецизионно выполненная атомно-эмиссионная спектроскопия [20] может обеспечивать сходные погрешности определения металлов в горных породах, не говоря уже о рутинном анализе тысяч проб при выполнении производственных работ.

Далее было произведено сравнение качества результатов, получаемых на портативном РФА-анализаторе SciAps X200 и стационарных рентгеновских спектрометрах Bruker S4 Pioneer в аккредитованной в установленном порядке лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН в рамках межлабораторных сличительных испытаний. Для этого обе лаборатории получили четыре рабочие пробы со стабильным известным содержанием элементов (исполнителям в обеих лабораториях приписное значение определяемых компонентов до конца эксперимента оставалось неизвестным). Общими лабораториями использовались разные норматив-

ные документы на выполнение анализа, а также различные средства измерения. Так, химико-аналитическая лаборатория института «Сибирская школа геонаук» Иркутского национального исследовательского технического университета использовала ГОСТ 33850-2016³. Лаборатория рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН работала по СТП ИГХ-022-2010⁴. Средствами измерений выступали упомянутые выше спектрометры SciAps X200 и Bruker S4 соответственно. Результаты испытаний приведены в табл. 4.

В табл. 4 заключение дано в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17043-2013⁵ путем сравнения величин Z -индекса и Z -индекса с установленными нормативами контроля.

Z -индекс рассчитывается по формуле

$$Z = \frac{x - X}{\sigma},$$

где x – результат испытания; X – приписное значение; σ – стандартное отклонение оценки компетентности.

Интерпретация Z -индекса приведена в табл. 5.

Воспроизводимость результатов испытаний в лабораториях – участницах эксперимента признают удовлетворительной, если выполняется условие

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq R''$$

где $R'' = 0,71 R$ (при $P = 0,95$); X_1 и X_2 – результаты испытаний в первой и второй испытательных лабораториях – участницах эксперимента соответственно.

Если норматив (предел) воспроизводимости R не установлен в рабочей документации на метод испытаний, то R'' при доверительной вероятности $P = 0,95$ рассчитывается по формуле

$$R'' = 1,96 \sigma(\Delta),$$

где $\sigma(\Delta)$ – среднеквадратичное отклонение воспроизводимости результатов испытаний, установленное в нормативных документах на метод испытаний.

Таким образом, все полученные с помощью портативной аппаратуры результаты являются кондиционными, а заявленные диапазоны чувствительности – достижимыми (см. табл. 4).

³ ГОСТ 33850-2016. Почвы. Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии. М.: Стандартинформ, 2019. 16 с.

⁴ ФР.1.31.2010.07761 (СТП ИГХ-022-2010). Методика определения массовой доли ванадия, хрома, никеля, кобальта, меди, цинка, свинца в горных породах, почвах, илах и донных отложениях рентгено-флуоресцентным методом (аттестована Испытательным аналитическим центром ИРГИРЕДМЕТ, свидетельство № 73/2010 от июля 2008 г.).

⁵ ГОСТ ISO/IEC 17043-2013. Основные требования к проведению проверки квалификации. М.: Стандартинформ, 2014. 39 с.



Таблица 4. Результаты межлабораторного контроля
Table 4. Interlaboratory control results

Наименование объекта	Рабочие пробы со стабильным содержанием определяемых элементов							
	1-К				2-К			
Образец	Ni, мг/кг	Cu, мг/кг	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг	Ni, мг/кг	Cu, мг/кг	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг
Контролируемый показатель								
Приписное значение	48,3±14,5	24,7±8,3	15,2±4,6	59,3±17,8	34,2±10,3	34,5±0,35	16,7±5	42,8±18,8
Результаты испытания ХАЛ СШГ	38	23	13	56	26	29	19	39
Стандартное отклонение компетентности по методике испытания	±9	±9	±4	±8	±8	±9	±4	±7
Значение Z-индекса для ХАЛ СШГ	1,14	0,19	0,55	0,41	1,03	0,61	0,6	0,54
Результаты испытания ЛРМА ИГХ	41	26	14	62	28	26	14	45
Стандартное отклонение компетентности по методике испытания	±12	±8	±5	±19	±8	±8	±5	±14
Значение Z-индекса для ЛРМА ИГХ	0,61	0,16	0,24	0,14	0,77	1,06	0,54	0,16
Предел воспроизводимости ($P = 0,95$) для участников эксперимента $ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 $	3	3	1	6	2	3	5	6
R''	73,3	20,7	81,6	35,3	88,3	19,6	73,9	41,7
$ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 \leq R''$	$3 \leq 73,3$	$3 \leq 20,7$	$1 \leq 81,6$	$6 \leq 35,3$	$2 \leq 88,3$	$3 \leq 19,6$	$5 \leq 73,9$	$6 \leq 41,7$
Заключение	Сигнал отсутствует удовлетворительно							
Наименование объекта	Рабочие пробы со стабильным содержанием определяемых элементов							
	3-К				4-К			
Образец	Ni, мг/кг	Cu, мг/кг	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг	Ni, мг/кг	Cu, мг/кг	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг
Контролируемый показатель								
Приписное значение	50,2±15,1	28,4± 8,5	17,1±5,13	76,5±22,9	19,6±5,9	37±11,1	18,5±5,5	45,6±13,7
Результаты испытания ХАЛ СШГ	49	27	14	74	22	26	21	46
Стандартное отклонение компетентности по методике испытания	±10	±9	±4	±9	±8	±9	±4	±7
Значение Z-индекса для ХАЛ СШГ	0,12	0,24	0,77	0,28	0,3	1,22	0,63	0,06
Результаты испытания ЛРМА ИГХ	44	28	11	80	12	25	18	44
Стандартное отклонение компетентности по методике испытания	±13	±8	±4	±25	±3	±8	±6	±14
Значение Z-индекса для ЛРМА ИГХ	0,48	0,05	1,53	0,14	2	1,5	0,08	0,11
Предел воспроизводимости ($P = 0,95$) для участников эксперимента $ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 $	5	1	3	6,08	10	1	3	2
R''	67,6	19,6	84,8	30,9	110,7	20,3	68,1	40,3
$ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 \leq R''$	$5 \leq 67,6$	$1 \leq 19,6$	$3 \leq 84,8$	$6,08 \leq 30,9$	$10 \leq 110,7$	$1 \leq 20,3$	$3 \leq 68,1$	$2 \leq 40,3$
Заключение	Сигнал отсутствует удовлетворительно							

Примечание. ХАЛ СШГ – химико-аналитическая лаборатория института «Сибирская школа геонаук» Иркутского национального исследовательского технического университета; ЛРМА ИГХ – лаборатория рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.



Таблица 5. Интерпретация Z-индекса

Table 5. Z-index interpretation

Z-индекс	Качество результатов испытаний, проведенных в лаборатории
$-2 \leq Z \leq 2$	Удовлетворительное
$-3 \leq Z \leq -2$ $2 < Z \leq 3$	Сомнительное, подлежащее дополнительной проверке
$3 < Z < -3$	Неудовлетворительное

Заключение

Проведенные исследования показали, что с использованием собственных калибровок и приборных режимов измерения результаты, полученные методом экспрессного РФА-анализа, характеризуются меньшей погрешностью, чем допустимые аттестованные погрешности, представленные в паспорте на государственные стандартные образцы. Полученные результаты доказывают, что современная портативная специализированная аппаратура для геохимических работ после калибровки на эталонных коллекциях позволяет достичь метрологических параметров количественного химического анализа, делающих бессмысленным последующее уточнение результатов с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой или атомно-абсорбционной спектроскопии. Также в ходе эксперимента установлено, что современные портативные РФА-анализаторы не уступают по качеству получаемых резуль-

татов стационарным рентгеновским приборам, а скорость выполнения операций при этом значительно выше.

Таким образом, на основании всех полученных данных можно заключить, что РФА имеет значительный потенциал при решении задач геолого-поисковых работ. Мобильность, экспрессность, чувствительность и точность РФА делают его оптимальным инструментом для исследования геологических материалов и определения их химического состава в режиме реального времени, как этого требуют современные геологические проекты. Представления о предварительном полуквантитативном характере таких работ справедливы для устаревшей или неспециализированной аппаратуры и случаев, когда задача получить высокоточный результат не ставилась или не была успешно реализована, поскольку не был проведен необходимый комплекс процедур по градуировке и подбору необходимых методик и параметров выполнения измерений.

Список источников

1. Лонцих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л.: Недра, 1969. 294 с.
2. Butler O.T., Cairns W.R.L., Cook J.M., Davidson Ch.M., Mertz-Kraus R. Atomic spectrometry update – a review of advances in environmental analysis // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2018. Vol. 33. Iss. 1. P. 8–56. <https://doi.org/10.1039/c7ja90059g>.
3. Carter S., Clough R., Fisher A., Gibson B., Russell B. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2022. Vol. 37. P. 2207–2281. <https://doi.org/10.1039/D2JA90050E>.
4. Petrov L.L., Kuznetsova O.V. Comparison of modern techniques of element analysis of mineral substances based on the data of international program of proficiency testing (GeoPT) // *International Congress on Analytical Sciences ICAS-2006 (Moscow, 25–30 June 2006)*. Moscow, 2006. P. 455.
5. Ревенко А.Г. Применение стандартных образцов сравнения при рентгенофлуоресцентном анализе геологических проб // *Стандартные образцы*. 2013. № 4. С. 3–11. EDN: RUYRXN.
6. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Ступакова Г.А., Канева Е.В., Шакирова А.А., Игнатъева Е.Э. Стандартные образцы почв для исследований в агрохимии и геохимии: назначение, сходство и отличие // *Плодородие*. 2023. № 2. С. 47–55. <https://doi.org/10.25680/S19948603.2023.131.11>. EDN: ULHYTG.
7. Симаков В.А., Кордюков С.В. Применение стандартных образцов состава при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе твердых полезных ископаемых // *Стандартные образцы*. 2013. № 4. С. 11–15. EDN: RUYRXX.
8. Петров Л.Л., Романов В.А., Анчутина Е.А. Многоэлементные стандартные образцы состава



в геоанализе. Национальные коллекции: совпадения и различия // Стандартные образцы. 2008. № 1. С. 18–26. EDN: MJDDYX.

9. Ревенко А.Г., Пашкова Г.В. Рентгенофлуоресцентный анализ: современное состояние и перспективы развития // Журнал аналитической химии. 2023. Т. 78. № 11. С. 980–1001. <https://doi.org/10.31857/S0044450223110130>. EDN: MNFDQX.

10. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1957. 238 с.

11. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571. EDN: SIZCQF.

12. Гребнева-Балюк О.Н. Новый способ нахождения пределов определения элементов, оценки динамического диапазона определяемых содержаний и выявления матричных и межэлементных влияний в спектральном анализе (атомно-абсорбционная спектрометрия и ИСП-методы анализа) // Журнал аналитической химии. 2022. Т. 77. № 1. С. 53–69. <https://doi.org/10.31857/S0044450222010042>. EDN: IVRXXQ.

13. Будяк А.Е., Скузоватов С.Ю., Тарасова Ю.И., Ванг К., Горячев Н.А. Единая неопротерозойская–раннепалеозойская эволюция рудоносных осадочных комплексов юга Сибирского кратона // Доклады Академии наук. 2019. Т. 484. № 3. С. 335–339. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524843335-339>. EDN: MIMDQW.

14. Будяк А.Е., Горячев Н.А., Скузоватов С.Ю. Геодинамические предпосылки формирования масштабного оруденения южного обрамления сибирского кратона в протерозое // Доклады Академии наук. 2016. Т. 470. № 5. С. 562–565. <https://doi.org/10.7868/S0869565216290181>. EDN: WLNNIH.

15. Паршин А.В., Абрамова В.А., Мельников В.А., Развозжаева Э.А., Будяк А.Е. Перспективы благородно-редкометалльного оруденения нижнепротерозойских отложений на территории Байкальской горной области // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2013. № 3. С. 53–59. EDN: PYAKEB.

16. Tarasova Yu.I., Budyak A.E., Chugaev A.V., Goryachev N.A., Tauson V.L., Skuzovatov S.Yu., et. al. Mineralogical and isotope-geochemical ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$ and Pb-Pb) characteristics of the Krasniy gold mine (Baikal-Patom Highlands): constraining ore-forming mechanisms and the model for Sukhoi Log-type deposits // Ore Geology Reviews. 2020. Vol. 119. P. 103365. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103365>.

17. Бабяк В.Н., Блинов А.В., Тарасова Ю.И., Будяк А.Е. Новые данные о геолого-структурных особенностях золоторудных месторождений Ожерелье, Ыканское, Угахан и Голец Высочайший // Науки о Земле и недропользование. 2019. Т. 42. № 4. С. 388–412. <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2019-42-4-388-412>. EDN: UWNZEJ.

18. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. Екатеринбург: Изд-во УГТУ – УПИ, 2002. 202 с. EDN: KUTCIZ.

19. Асеева Е.Н., Самонова О.А. Сравнительный анализ результатов определения химических элементов в фоновых лесных почвах разными спектральными методами // Вестник Московского университета. Серия 5. География. 2022. № 5. С. 3–15. EDN: FPCTNO.

20. Седых Э.М., Громьяк И.Н., Лоренц К.А., Скрипник А.Я., Колотов В.П. Методический подход к анализу горных пород и метеоритов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. 2019. Т. 74. № 4. С. 297–305. <https://doi.org/10.1134/S0044450219040121>. EDN: YYELQD.

References

1. Lontsikh S.V., Nedler V.V., Rajhbaum Ya.D., Khokhlov V.V. *Spectral analysis when searching for ore deposits*. Leningrad: Nedra; 1969, 294 p. (In Russ.).

2. Butler O.T., Cairns W.R.L., Cook J.M., Davidson Ch.M., Mertz-Kraus R. Atomic spectrometry update – a review of advances in environmental analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2018;33(1):8-56. <https://doi.org/10.1039/c7ja90059g>.

3. Carter S., Clough R., Fisher A., Gibson B., Russell B. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2022;37:2207-2281. <https://doi.org/10.1039/D2JA90050E>.

4. Petrov L.L., Kuznetsova O.V. Comparison of modern techniques of element analysis of mineral substances based on the data of international program of proficiency testing (GeoPT). In: *International Congress on Analytical Sciences ICAS-2006*. 25–30 June 2006, Moscow. Moscow; 2006, p. 455.

5. Revenko A.G. The use of certified reference materials in the X-ray fluorescence analysis of geological samples. *Standartnye obraztsy = Certified Reference Materials*. 2013;4:3-11. (In Russ.). EDN: RUYRXN.



6. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Stupakova G.A., Kaneva E.V., Shakirova A.A., Ignatieva E.E. Soil-matrix reference materials for agrochemistry and geochemistry researching: purpose, similarity and difference. *Plodorodie*. 2023;2:47-55. (In Russ.). <https://doi.org/10.25680/S19948603.2023.131.11>. EDN: ULHYTG.
7. Simakov V.A., Kordyukov S.V. The use of reference materials of composition with X-ray fluorescent analysis of solid minerals. *Standartnye obraztsy = Certified Reference Materials*. 2013;4:11-15. (In Russ.). EDN: RUYRXX.
8. Petrov L.L., Romanov V.A., Anchutina E.A. Multielement reference standards for composition in geoanalysis. National collections: similarities and differences. *Standartnye obraztsy = Certified Reference Materials*. 2008;1:18-26. (In Russ.). EDN: MJDDYX.
9. Revenko A.G., Pashkova G.V. X-ray fluorescence analysis: current state and development prospects. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2023;78(11):980-1001. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044450223110130>. EDN: MNFDQX.
10. Vinogradov A.P. *Geochemistry of rare and distributed chemical elements in soils*. Moscow: Academy of Sciences of the USSR; 1957, 238 p. (In Russ.).
11. Vinogradov A.P. Average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the earth's crust. *Geohimiya*. 1962;7:555-571 (In Russ.). EDN: SIZCQF.
12. Grebneva-Balyuk O.N. A new method for finding the limits of quantification of elements, estimating dynamic range, and detecting matrix and interelement interferences in spectral analysis (atomic absorption spectrometry and ICP analysis methods). *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2022;1:53-69. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044450222010042>. EDN: IVRXXQ.
13. Budyak A.E., Skuzovatov S.Y., Tarasova Y.I., Wang K., Goryachev N.A. Common neoproterozoic–early paleozoic evolution of ore-bearing sedimentary complexes in the southern Siberian craton. *Doklady Akademii nauk*. 2019;484(3):335-339. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0869-56524843335-339>. EDN: MIMDQW.
14. Budyak A.E., Goryachev N.A., Skuzovatov S.Y. Geodynamic background for large-scale mineralization in the southern environs of the Siberian craton in the proterozoic. *Doklady Akademii nauk*. 2016;470(5):562-565. (In Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0869565216290181>. EDN: WLNNIH.
15. Parshin A.V., Abramova V.A., Melnikov V.A., Razvozhhaeva E.A., Budyak A.E. Prospects of noble and rare metal mineralization in lower proterozoic sediments of Baikal mountain region. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2013;3(74):53-59. (In Russ.). EDN: PYAKEB.
16. Tarasova Yu.I., Budyak A.E., Chugaev A.V., Goryachev N.A., Tauson V.L., Skuzovatov S.Yu., et. al. Mineralogical and isotope-geochemical ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$ and Pb-Pb) characteristics of the Krasniy gold mine (Baikal-Patom Highlands): constraining ore-forming mechanisms and the model for Sukhoi Log-type deposits. *Ore Geology Reviews*. 2020;119:103365. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103365>.
17. Babyak V.N., Blinov A.V., Tarasova J.I., Budyak A.E. New data on the geological and structural features of the Ozhereliye, Ykanskoye, Ugahan and Golets Vysochaishy gold fields. *Nauki o Zemle i nedropol'zovanie = Earth sciences and sub-soil use*. 2019;42(4):388-412. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2019-42-4-388-412>. EDN: UWHZEJ.
18. Pupyshev A.A., Danilova D.A. *Atomic emission spectral analysis with inductively coupled plasma and Grimm glow discharge*. Ekaterinburg: Ural State Technical University – Ural Polytechnic Institute; 2002, 202 p. (In Russ.). EDN: KUTCIZ.
19. Aseyeva E.N., Samonova O.A. Comparison of results obtained through the analysis of chemical elements in background forest soils by different spectroscopy methods. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5. Geografiya = Lomonosov Geography Journal*. 2022;5:3-15. (In Russ.). EDN: FPCTNO.
20. Sedykh E.M., Gromyak I.N., Lorents K.A., Skripnik A.Y., Kolotov V.P. A methodological approach to the analysis of rocks and meteorites by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2019;74(4): 297-305. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0044450219040121>. EDN: YYELQD.



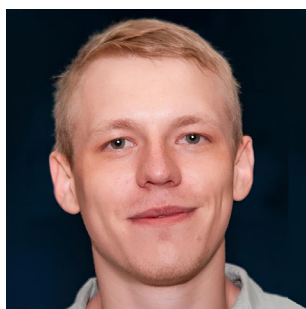
Информация об авторах / Information about the authors



Кузнецова Ольга Владимировна,
кандидат химических наук, доцент,
ведущий инженер-химик химико-аналитической лаборатории,
институт «Сибирская школа геонаук»,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Россия,
✉ olvku20@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5372-334X>
Olga V. Kuznetsova,
Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor,
Leading Chemical Engineer of the Chemical-Analytical Laboratory,
Siberian School of Geosciences,
Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russia,
✉ olvku20@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5372-334X>



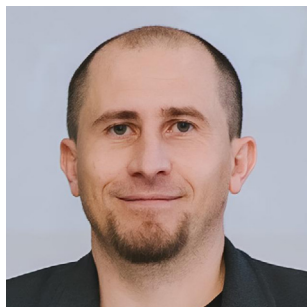
Качор Ольга Леонидовна,
доктор технических наук,
руководитель департамента геоэкологии,
институт «Сибирская школа геонаук»,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Россия,
olgakachor@geo.istu.edu
<https://orcid.org/0000-0003-1889-9934>
Olga L. Kachor,
Dr. Sci. (Eng.),
Head of Geoecology Department,
Siberian School of Geosciences,
Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russia,
olgakachor@geo.istu.edu
<https://orcid.org/0000-0003-1889-9934>



Матюхин Игорь Андреевич,
студент, старший лаборант-исследователь,
институт «Сибирская школа геонаук»,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Россия,
matyuhinia@ex.istu.edu
<https://orcid.org/0009-0003-0968-3039>
Igor A. Matyuhin,
Student, Senior Research Assistant,
Siberian School of Geosciences,
Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russia,
matyuhinia@ex.istu.edu
<https://orcid.org/0009-0003-0968-3039>



Икрамов Зиёвиддин Лутфиддин угли,
студент, старший лаборант-исследователь,
институт «Сибирская школа геонаук»,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Россия,
ziyoviddin.ikramov1992@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0006-2708-0989>
Ziyoviddin L. Ikramov,
Student, Senior Research Assistant,
Siberian School of Geosciences,
Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russia,
ziyoviddin.ikramov1992@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0006-2708-0989>



Паршин Александр Вадимович,

кандидат геолого-минералогических наук,
научный руководитель института «Сибирская школа геонаук»,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Россия,
научный сотрудник лаборатории геохимии рудообразования
и геохимических методов поисков,
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
г. Иркутск, Россия,
sarhin@geo.istu.edu
<https://orcid.org/0000-0003-3733-2140>

Alexander V. Parshin,

Cand. Sci. (Geol. & Mineral.),
Scientific Director of the Siberian School of Geosciences,
Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russia,
Researcher of the Laboratory of Geochemistry of Ore Formation
and Geochemical Prospecting Methods,
A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS,
Irkutsk, Russia,
sarhin@geo.istu.edu
<https://orcid.org/0000-0003-3733-2140>

Вклад авторов / Contribution of the authors

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.
The authors contributed equally to this article.

Конфликт интересов / Conflict of interests

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interests.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.
The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье / Information about the article

Статья поступила в редакцию 19.09.2023; одобрена после рецензирования 27.10.2023; принята к публикации 23.11.2023.

The article was submitted 19.09.2023; approved after reviewing 27.10.2023; accepted for publication 23.11.2023.