Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, № 2, С. 132–140.

Определение форм нахождения серебра в литохимических потоках рассеяния методом РСМА (на примере Дукатского золотосеребряного месторождения)

Л.А. Павлова, Р.Г. Кравцова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
ул. Фаворского, 1 А, 664033 Иркутск, Россия; e-mail: pavpla@igc.irk.ru

Методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа определены формы нахождения серебра в образцах, отобранных из рыхлых отложений литохимических потоков рассеяния золото-серебряного месторождения Дукат (Северо-Восток России). Разработана методика определения состава гипергенных образований (минералов), содержащих серебро. Изучена их устойчивость под действием электронного зонда. Выбраны оптимальные условия возбуждения и регистрации аналитического сигнала, а также способ пересчета относительных интенсивностей регистрируемого рентгеновского излучения в концентрации. Показано, что методом РСМА количественное определение элементного состава гипергенных серебросодержащих образований возможно при поверхностной плотности потока электронов не превышающей 2,55 мкВт/мкм^2. Метрологические характеристики методики оценены на серебросодержащих образцах. Результаты, получаемые по разработанной методике, соответствуют II категории анализа. Выявление с помощью этой методики форм серебра может быть использовано в практике прогнозно-поисковых работ в качестве дополнительного критерия оценки перспектив геохимических аномалий, выявленных по потокам рассеяния.

In this paper we report the results of electron probe x-ray microanalysis (EPMA) that was used to study modes of silver occurrence, discovered in the loose deposits of lithochemical stream sediments of Dukat gold-silver deposit (north-east of Russia). The EPMA technique is elaborated for the finding composition of hypergene stream sediments (minerals) containing silver. The stability of silver-containing minerals during the electron probe action was studied. The change of the silver intensity in accordance with the beam power densities was chosen as the criterion to select optimum conditions for analysis. It is concluded that the beam power densities >2.55 $\mu W \cdot \mu m^{-2}$ resulted in unacceptable levels of silver-containing minerals damage. The metrological testing the elaborated technique was carried out using the samples containing silver. The quality of all available results complies with the "applied geochemistry" category of performance (category 2). These techniques can be used for predictive prospecting works as criteria of perspective evaluation of geochemical anomalies ascertained with lithochemical stream sediments.

Ключевые слова: *рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ, серебро, формы нахождения, литохимические потоки рассеяния, золотосеребряное месторождение.*
Keywords: *electron probe x-ray microanalysis, silver, modes of occurrence, lithochemical stream sediments, gold-silver deposit.*

При прогнозе и поисках рудных месторождений одним из общепринятых является метод их выявления по геохимическим аномалиям (полям), установленным с помощью литохимических съёмок по потокам рассеяния. При этом основное внимание уделяется рудноэлементному составу аномалий. Однако, на большинстве исследуемых объектов, имеющих сложный полихронный характер развития, использование только качественных и количественных характеристик рудных элементов мало эффективно, необходимы дополнительные критерии. Особенно актуально это для хорошо изученных территорий, где уже был проведен значительный объем поисковых и оценочных работ. К таким территориям относится Омсукчанский рудный район, на площади которого находится Дукатское золото-серебряное месторождение. Основные черты геологического строения месторождения, вещественный и элементный состав руд, связанных с ними вмещающих пород и геохимических полей (аномалий)

© Л.А. Павлова, Р.Г. Кравцова

рассмотрены в работах [1–6 и др.]. Дукатское месторождение является одним из крупнейших по запасам серебра и в России, и за рубежом. Основными рудными минералами на месторождении являются сульфиды и сульфосоли серебра – аргентит, акантит, прустит, пираргирит, полибазит, пирсеит, стефанит, миаргирит. В относительно меньших количествах серебро представлено металлической формой и интерметаллическими соединениями – самородным серебром, электрумом, кюстелитом. С глубиной появляются серебросодержащие сульфиды меди (штромейерит, теннантит), галенит, сфалерит и пирит. Изучение в геохимических аномалиях форм нахождения элементов – индикаторов оруденения является дополнительным критерием оценки перспектив таких аномалий. Таким образом, актуальность изучения содержаний и форм серебра, как основного элемента-индикатора оруденения, не вызывает сомнения. Такие исследования уже проводились в рудах и эндогенных геохимических полях золотосеребряных месторождений [1, 2 и др.]. В отношении экзогенных геохимических полей (в нашем случае аномалий, выявленных по литохимическим потокам рассеяния) такая работа выполняется впервые.

Эффективное решение подобного типа задач напрямую связано с определением химического состава вещества в микронных включениях, которое может быть успешно выполнено методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА), позволяющим определять состав из 10^{-13} г вещества. Изучение методом РСМА серебросодержащих минералов и образований, неустойчивых под действием электронного зонда, требует разработки специальной методики анализа, что и является целью данной работы.

Материалы и методика исследований

В работе изучены гипогенные минералы серебра и образования, содержащие этот металл, главный для Дукатского месторождения.

Материалом для исследования служили образцы (монтированные полированные аншлифы), отобранные из рыхлых отложений литохимических потоков рассеяния (фракция <0,25 мм, обогащенная рудными минералами, т.н. "тяжелая фракция"), изучение которых проводили на рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe-733 (JEOL Ltd, Япония) с помощью трех волновых и энергодисперсионного спектрометров.

Форму и вид включений, содержащих серебро, определяли в режиме растрового электронного микроскопа в обратно рассеянных и вторичных электронах, а распределение элементов в них с помощью энергодисперсионного спектрометра Sahara (Princton Gamma-Tech Ltd). Химический состав найденных включений определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра по программе Avalon8000 и на волновых спектрометрах, управляя съемкой и пересчитывая регистрируемые относительные интенсивности в концентрации с помощью расчетно-управляющего комплекса MARshell32 [7], адаптированного в программное обеспечение микроанализатора. Измерение интенсивностей рентгеновского излучения на волновых спектрометрах выполняли, используя кристаллы-анализаторы TAP для AsLα- линии, PET для AgLα-, SKα- и SbLα-линий и LiF для CuKα-, FeKα- и ZnKα-линий. В качестве образцов сравнения и для настройки спектрометров на пик аналитической линии для AgLα-излучения использовали сплав (золота 75 мас. % и серебра 25 мас. %), для AsLα-излучения – арсенопирит, для SbLα-излучения – халькостибит, для SKα-, CuKα- и FeKα-излучений – халькопирит и для ZnKα-излучения – сфалерит. При разработке методики ее метрологические характеристики определяли на контрольных образцах известного состава. Образцы сравнения и контрольные образцы охарактеризованы как стандартные образцы предприятия в Институте геологии, геофизики и минералогии СО РАН (г. Новосибирск).

Результаты исследований и их обсуждение

Основная масса вещества в образцах отобранных из "тяжелой фракции" рыхлых отложений литохимических потоков рассеяния представляет собой мелкие зерна разной твердости, вследствие этого подготовка их к анализу методом РСМА трудна и требует особой тщательности. Образцы для анализа изготавливали в виде аншлифов. Первоначально имеющиеся мелкие кусочки породы насыпали на липкую ленту и заливали эпоксидной смолой, придавая форму, удобную для дальнейшей обработки. Закрепленные в эпоксидной смоле зерна обрабатывали на алмазных пастах до получения зеркально-полированной поверхности. В связи с разной твердостью поверхность отдельных зерен после первой полировки оставалась недостаточной для проведения анализа и тогда, проанализировав зерна с полированной поверхностью, заново обрабатывали аншлиф, чтобы поверхность оставшихся зерен стала пригодной для изучения. Для обеспечения стока электронов, падающих на

образец во время измерения, на подготовленную поверхность напыляли в вакууме пленку из углерода. Толщину пленки (20–30 мкм) определяли способом, основанным на наблюдении цветов интерференции полированной медной поверхности [8].

Выбор оптимальных условий возбуждения и регистрации аналитического сигнала проводили, изучая устойчивость серебросодержащих минералов под действием электронного пучка. Для этого в произвольно выбранных точках минерала при разных условиях возбуждения в течение 50–60 с измеряли интенсивность AgLα-излучения. Время каждого измерения составляло 2 с и, соответственно, число измерений – 25. Учитывая, что оптимальная энергия возбуждения AgLα-излучения равна 20 кэВ, измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ. Количественная оценка устойчивости серебросодержащих минералов под действием электронного пучка проведена согласно критерию, приведенному в работах [9, 10]. Образец устойчив, если $S_c<\sigma_c$, где S_c – относительное стандартное отклонение и σ_c – стандартное отклонение за счет статистики счета. Результаты оценки устойчивости одного из образований, содержащих серебро, для рентгеновского излучения AgLα-линии приведены в таблице 1. Для оценки выбрано образование наиболее неустойчивое под действием электронного пучка. Видно, что при бомбардировке серебросодержащих образований пучком электронов условие устойчивости не нарушается в течение одной минуты, если поверхностная плотность потока электронов меньше 0,96 мкВт/мкм^2, что соответствует, при ускоряющем напряжении 20 кВ току зонда 15 нА и диаметру зонда 20 мкм. Тридцать секунд минерал устойчив к разрушению при поверхностной плотности потока электронов до 2,55 мкВт/мкм^2, которая соответствует при ускоряющем напряжении 20 кВ диаметру зонда 10 мкм и току пучка 10 нА. Таким образом, количественное определение состава серебросодержащих образований на микроанализаторе JCXA-733 возможно в течение 30 с при ускоряющем напряжении 20 кВ диаметре зонда 10 мкм и токе пучка 10 нА. В программе MARshell32 использована конструктивная особенность микроанализатора Superprobe-733, заключающаяся в возможности перекрывания электронного пучка с помощью камеры Фарадея, и управление процессом организовано так, что электроны падают на образец только при измерении интенсивности рентгеновского излучения. Изменение положения спектрометров при переходе на линии элементов, выбранных для измерения, происходит

Таблица 1. Характеристика устойчивости серебросодержащих минералов

Общее время измерения, с				20		30		40		50		60	
Условия измерения сигнала				S_c	σ_c	S_c	σ_c	S_c	σ_c	S_c	σ_c	S_c	σ_c
E_0, кВ	i, нА	$d_з$, мкм	P, мкВт/мкм^2										
20	10	20	0,64	16,12	33,98	15,87	34,06	16,03	33,96	16,86	34,21	15,30	33,97
20	15	20	0,96	15,98	35,67	16,33	35,96	16,12	35,78	16,75	35,77	16,04	34,78
20	20	20	1,27	16,22	37,72	16,45	37,88	15,87	37,75	15,79	37,68	42,15	38,98
20	5	10	1,27	16,07	37,18	16,38	37,72	16,09	37,83	16,01	37,59	42,96	38,74
20	8	10	2,04	16,34	39,03	16,58	38,97	18,21	39,26	50,77	39,43	49,58	39,66
20	10	10	2,55	16,43	40,95	16,93	39,79	49,59	41,33	52,27	41,87	62,55	42,12
20	12	10	3,06	48,34	41,67	51,24	42,16	53,12	42,89	59,49	43,07	63,15	43,67
20	15	10	3,82	69,23	44,12	69,89	43,99	59,46	44,02	63,25	44,95	65,28	44,53
20	5	1	127,39	96,52	48,94	98,27	49,36	97,27	50,45	99,83	56,18	101,67	49,87

Примечание: $d_з$ – диаметр зонда; E_0 – ускоряющее напряжение; i – ток зонда; P – поверхностная плотность потока электронов; S_c – относительное стандартное отклонение; s_c – стандартное отклонение за счет статистики счета.

Таблица 2. Сравнение методов учета матричных эффектов при определении серебра

Метод учета матричных эффектов	Коэффициенты поглощения	Концентрация, масс. %	Относительная погрешность, %	Концентрация, масс. %	Относительная погрешность, %	Концентрация, масс. %	Относительная погрешность, %
PAP [11]	Маренков [15]	65,56	-0,23	62,69	0,11	77,52	-0,51
	Pouchou, Pichoir [11]	67,16	-2,67	62,91	-0,24	79,51	-3,08
	Heinrich-86 [16]	66,03	-0,95	61,70	1,69	77,72	-0,77
ZAF [12]	Маренков [15]	73,20	-11,91	68,54	-9,20	86,65	-12,35
	Pouchou, Pichoir [11]	73,78	-12,79	68,95	-9,87	87,32	-13,21
	Heinrich-86 [16]	68,45	-4,64	62,49	0,42	78,82	-2,19
Гауссиана [13]	Маренков [15]	67,33	-2,94	63,36	-0,96	79,75	-3,40
	Pouchou, Pichoir [11]	67,93	-3,86	63,79	-1,63	80,45	-4,30
	Heinrich-86 [16]	66,39	-1,49	62,56	0,32	78,65	-1,97
Сивилла-Лава-	Маренков [15]	68,78	-5,15	64,26	-2,39	81,40	-5,53
Скотта [14]	Pouchou, Pichoir [11]	69,35	-6,03	64,67	-3,04	82,06	-6,39
	Heinrich-86 [16]	67,85	-3,73	63,48	-1,14	80,32	-4,13
аттестованное значение концентрации, масс. %		65,41		62,76		77,13	

при перекрытом пучке. Это ограничивает время воздействия пучка на образец непосредственно временем измерения, тем самым, уменьшая разрушения в области исследования. Комплектация прибора тремя волновыми спектрометрами с кристаллами анализаторами TAP, PET и LiF дает возможность при экспозиции 10 с проводить измерение интенсивности изучаемых элементов (серебра, сурьмы, мышьяка, серы, железа, меди и цинка) за 30 с.

Пересчет интенсивности рентгеновского излучения в концентрации при РСМА элементов группы серебра (больше чем для других элементов периодической системы) зависит от корректного выбора коэффициентов поглощения рентгеновского излучения и способа учета матричных эффектов. В программе MARshell32 предусмотрена возможность расчета коэффициентов поглощения рентгеновского излучения шестью способами, а матричные эффекты можно учитывать любым из пяти методов. Оценивая правильность определения содержания серебра в образцах сравнения известного состава (табл. 2), для учета матричных эффектов выбрали PAP-метод [11], а коэффициенты поглощения рассчитывали способом Маренкова [15]. В этом случае относительные погрешности имеют минимальные значения. Фоновые интенсивности определяли расчетным методом, описанным в работе [17].

Метрологические характеристики методики определения концентраций серебра, серы, железа, мышьяка, сурьмы, цинка и меди в серебросодержащих минералах, приведенные в таблице 3, оценивали для рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализатора Superprobe-733 с помощью контрольных образцов. Относительное стандартное отклонение (s_r) практически во всех случаях ниже допустимого (σ_r) [19]. Получаемые по предлагаемой методике результаты соответствуют II категории анализа [18, 19].

Таблица 3. Метрологические характеристики методики

Элементы	n	$C_{ат}$, мас. %	$C_{ср}$, мас. %	s_r, %	σ_r, %	ΔC, мас. %	C_{min}, мас. %
Ag	7	62,76	62,78	1,072	1,8	0,466	0,212
	7	77,13	77,23	1,040	1,8	0,438	
	6	65,41	65,81	1,052	1,8	0,482	
S	7	19,44	19,64	1,209	1,5	0,463	0,048
	7	22,9	23,19	1,246	1,2	0,538	
	7	37,23	37,45	1,01	1,0	0,348	
	7	34,94	34,55	1,01	1,0	0,355	
Fe	8	34,3	34,62	1,176	1,4	0,448	0,037
	7	30,40	30,67	1,166	1,4	0,508	
Cu	7	34,60	34,72	1,173	1,2	0,464	0,058
	7	25,48	25,43	1,22	1,3	0,567	
Sb	7	48,81	48,69	1,14	1,5	0,493	0,161
As	8	46,01	46,30	1,13	1,1	0,480	0,133
Zn	7	67,06	67,54	1,082	1,1	0,466	0,046

Примечания: n – число измерений; $C_{ат}$ – аттестованное значение концентраций; $C_{ср}$ – среднее значение полученных концентраций; s_r – относительное стандартное отклонение (s_r=100·0,02·$C^{0,8495}$/C) [18]; σ_r – допустимое относительное стандартное отклонение, определенное в работе [18]. Доверительный интервал (ΔC) для среднего генеральной совокупности при 95% статистической достоверности и предел обнаружения (C_{min}) расчитывали соответственно по уравнениям: $\Delta C = 1{,}96 \cdot s/\sqrt{n}$ и $C_{min} = FCt\sqrt{2}/\sqrt{n\tau I_л}\sqrt{I_ф I_л}$, где s – стандартное отклонение; F – фактор учета матричных эффектов; C – концентрация элемента в образце сравнения; t – коэффициент Стьюдента, n – число измерений, I – интенсивность излучения в образце сравнения, индексы *л и ф* соответствуют линии и фону, τ – экспозиция. Интенсивность фона определяли измерением с двух сторон от линии и усреднением полученных значений.

По разработанной методике проведено определение состава серебросодержащих образований и минералов серебра (табл. 4), сформировавшихся в результате экзогенных процессов на площади Дукатского золотосеребряного месторождения. На рис. 1 и 2 приведены разные виды обнаруженных серебросодержащих включений. В этом месторождении в гипергенных образованиях литохимических потоков рассеяния различаются участки (образования) с хорошо сохранившимися, близкими к первичным рудными минералами, такими как сульфиды и сульфосоли серебра, серебросодержащие сульфиды меди, сфалерит, пирит и халькопирит. Предварительные результаты, полученные при сравнении этих гипергенных образований с основными рудными минералами месторождения Дукат, показали, что изученные формы нахождения серебра в образцах, отобранных из рыхлых отложений водотоков, в достаточной степени отражают состав первичных руд. Здесь так же, как на месторождении, основная роль принадлежит сульфидам и сульфосолям серебра.

Заключение

Разработана методика РСМА для определения серебра, серы, сурьмы, мышьяка, железа, меди и цинка в гипергенных минералах серебра и серебросодержащих образованиях в образцах (монтированных полированных аншлифах) из рыхлых отложений литохимических потоков рассеяния золотосеребряного месторождения Дукат.

Выполнено определение химического состава вещества в микронных включениях, неустойчивых под действием электронного зонда. Полученные по предложенной методике результаты соответствуют II категории анализа. Разработанную методику рекомендуется использовать в практике геохими-

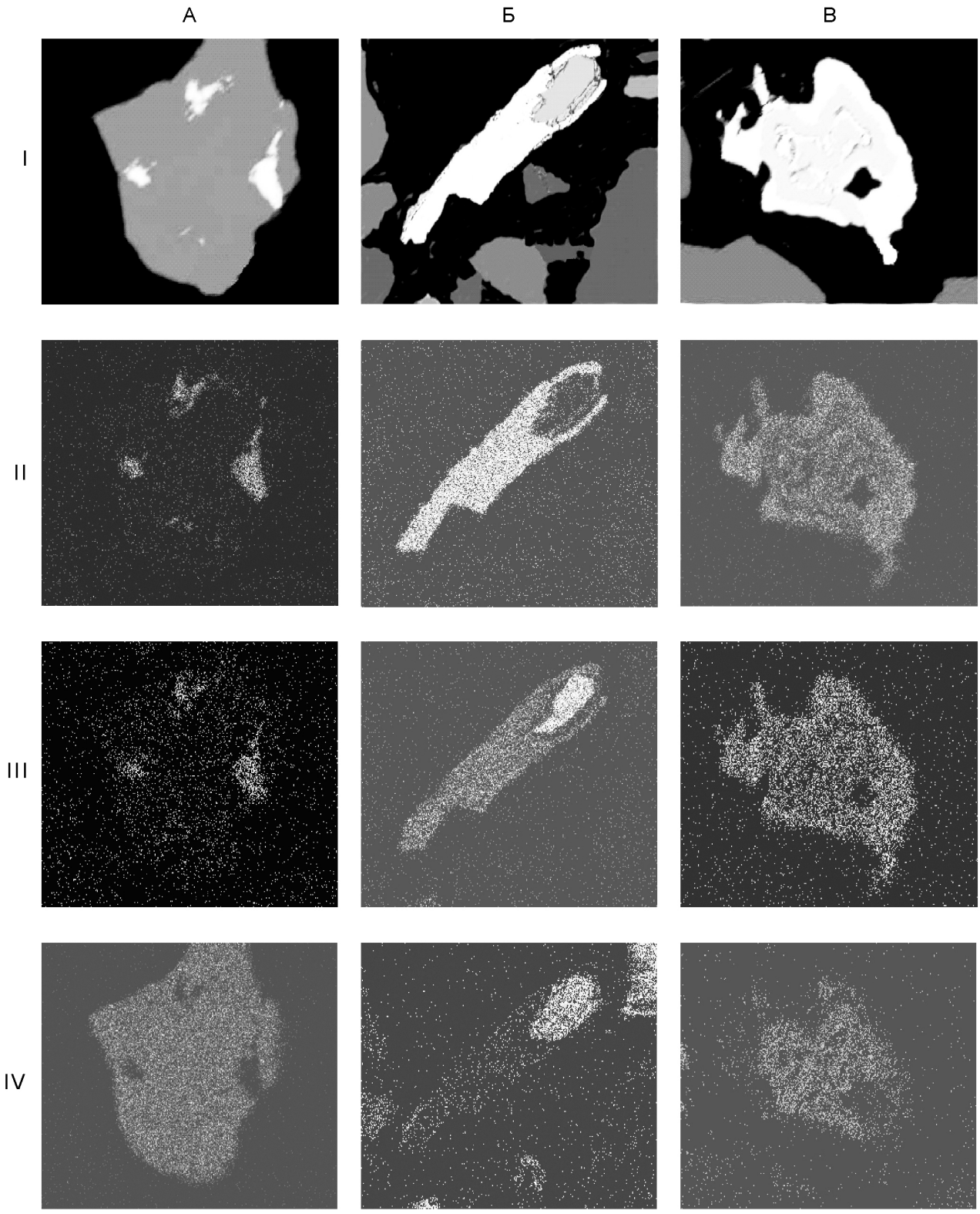

Рис. 1. А - серебросодержащие образования (белое) в зерне магнетита (серое); Б - сульфид серебра аргентит (белое) с включением в нем пирита (светло-серое); В - прорастания сульфидов серебра аргентита и не установленного минерала (белое) с сульфидом железа пиритом (светло-серое).
I – изображение в обратно рассеянных электронах; II, III, IV – изображение в рентгеновских лучах соответственно AgLα-, SKα- и FeKα-. Кратность увеличения: 780 (А), 480 (Б), 940 (В).

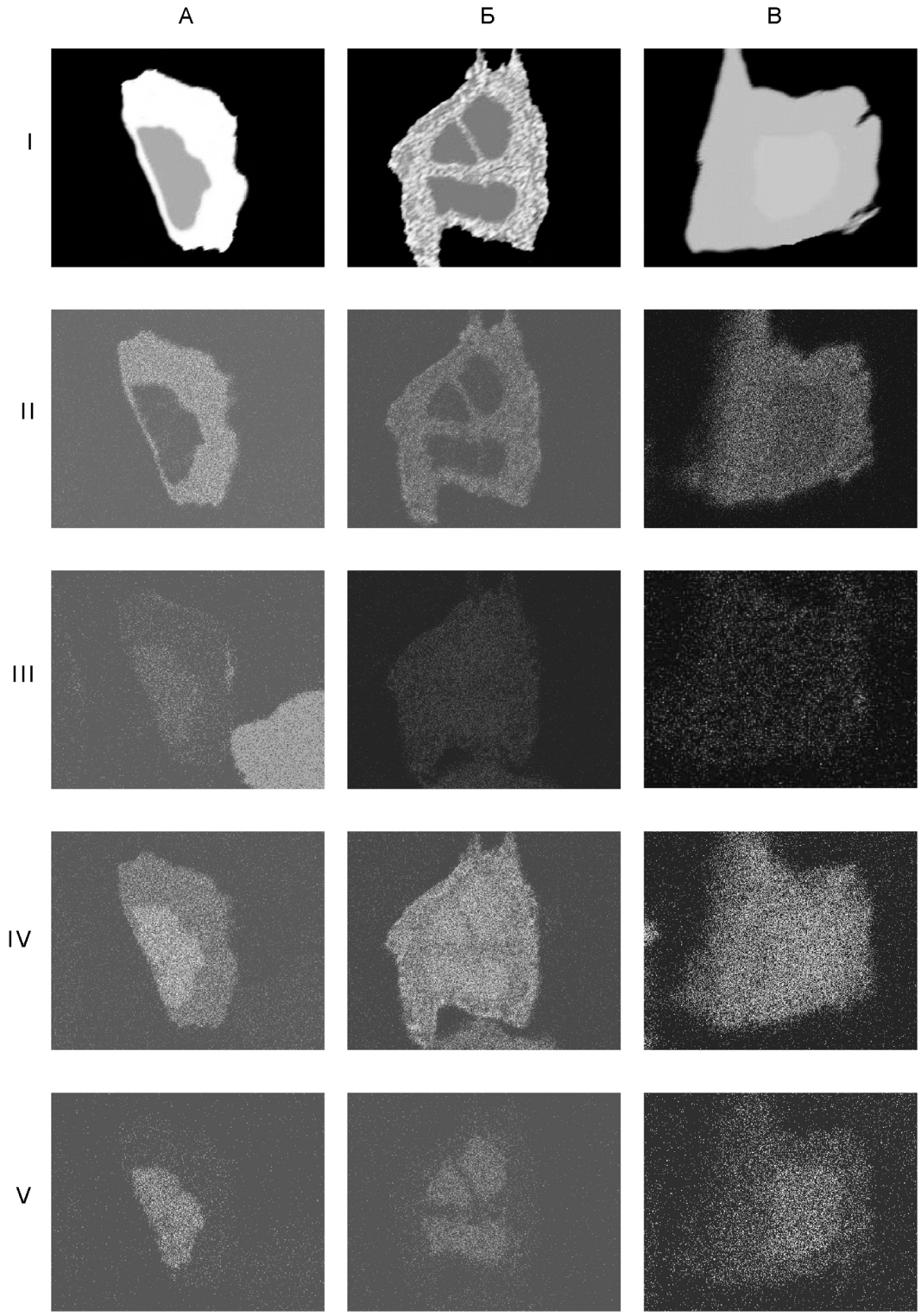

Рис. 2. А – включение сфалерита (серое) в сульфидах серебра (белое) – аргентите-штернбергите; Б – включения халькопирита (серое) в оторочке каплевидных зерен штернбергита и самородного Ag (белое); В – срастание сульфосоли (светло-серое в центре) и сульфидов серебра.
I – изображение в обратно рассеянных электронах; II, III, IV – изображение в рентгеновских лучах соответственно AgLα-, FeKα- и SKα-; VA, VБ, VB – изображение в рентгеновских лучах соответственно ZnKα-, CuKα- и SbLα-. Кратность увеличения: 1200 (А), 1000 (Б), 2200 (В).

Таблица 4. Состав (масс. %) некоторых образований из тяжелой фракции рыхлых отложений литохимических потоков рассеяния Дукатского золотосеребряного месторождения

Образец	Fe	Cu	Zn	Ag	Sb	As	S	Сумма
Выделение 1	0,35	<0,058	<0,046	77,06	<0,200	<0,129	22,75	100,16
(Рис. 2, А)	0,47	<0,058	<0,046	77,77	<0,199	<0,127	21,78	100,02
	2,41	<0,058	65,46	<0,212	<0,181	<0,133	32,12	99,99
	0,24	<0,058	<0,046	77,18	<0,189	<0,132	21,62	99,04
Выделение 2	24,66	0,37	<0,046	49,72	<0,173	<0,131	24,38	99,13
(Рис. 2, Б)	24,08	1,46	<0,046	49,25	<0,172	<0,132	24,84	99,63
	19,55	0,79	<0,046	52,00	<0,174	<0,130	25,85	98,18
	29,57	34,69	<0,046	<0,212	<0,150	<0,140	34,84	99,10
	29,76	34,59	<0,046	<0,212	<0,149	<0,140	34,91	99,26
Выделение 3	<0,037	<0,058	<0,041	63,76	17,89	<0,135	16,93	98,58
(Рис. 2, В)	<0,037	<0,058	<0,041	61,33	20,96	<0,136	16,48	98,77
	<0,037	<0,058	<0,041	63,67	18,45	<0,135	17,49	99,61
Выделение 4	<0,025	<0,058	<0,042	62,56	<0,190	<0,133	37,37	99,93
(Рис. 1, Б)	<0,025	<0,060	<0,042	61,84	<0,189	<0,131	37,78	99,62
	<0,037	<0,058	<0,042	85,14	<0,191	<0,134	12,37	97,51
	<0,037	<0,058	<0,042	85,56	<0,191	<0,134	10,74	96,30
Выделение 5	45,71	0,57	<0,040	<0,212	<0,161	<0,141	53,10	99,38
(Рис. 1, В)	<0,037	<0,058	<0,042	77,02	<0,190	<0,133	22,01	99,04
	<0,037	<0,058	<0,042	76,90	<0,188	<0,133	21,85	98,75

ческих исследований для определения форм нахождения серебра во вторичных средах (гипергенных образованиях).

Получены первые результаты по сравнению гипергенных минералов и серебросодержащих образований литохимических потоков рассеяния с первичными рудами Дукатского месторождения. Установлено, что минеральный и элементный состав серебросодержащих образцов отобранных из рыхлых отложений водотоков, дренирующих месторождение, в достаточной степени идентифицируются с первичными рудами.

Эффективным критерием оценки перспектив геохимических аномалий, выявленных по потокам рассеяния, являются формы нахождения серебра. Этот критерий может успешно применяться на всех стадиях геохимического изучения сереброносных площадей, начиная с прогнозной оценки перспектив аномалий (экзогенных геохимических полей), выявленных по литохимическим потокам рассеяния на слабо изученных территориях, до детальных работ на конкретных, уже известных рудных объектах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 04-05-64201).

Литература

1. *Кравцова Р.Г., Андрулайтис Л.Д.* Изучение форм нахождения элементов в рудах и ореолах с целью повышения эффективности геохимических поисков // В кн. Геохимические поиски рудных месторождений в таежных районах. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1991. – С. 129–138.
2. *Кравцова Р.Г., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Прокофьев В.Ю.* Условия формирования золото-серебряных месторождений Северного Приохотья, Россия // Геология рудных месторождений. – 2003. – **45**, № 5. – С. 452–473.
3. *Захаров М.Н., Кравцова Р.Г., Павлова Л.А.* Геохимия пород вулканоплутонических ассоциаций Дукатского золото-серебряного месторождения // Геология и геофизика. – 2002. – **43**, № 10. – С. 928–939.
4. *Константинов М.М., Наталенко В.Е., Калинин А.И., Стружков С.Ф.* Золото-серебряное месторождение Дукат. – М.: Недра, 1998. – 203 с.
5. *Кравцова Р.Г., Захаров М.Н.* Геохимические поля концентрирования Дукатской золото-сереброносной рудно-магматической системы (Северо-Восток России) // Геология и геофизика. – 1996. – № 5. – С. 28–38.

6. *Наталенко В.Е., Калинин А.И., Раевская И.С., Толстихин Ю.В., Халхалов Ю.А., Бельков Е.В.* Геологическое строение Дукатского месторождения // Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР. Вып. 25. Магадан. – 1980. – С. 61–73.
7. *Канакин С.В., Карманов Н.С.* Архитектура и основные возможности программного комплекса MARshell32 // Тез. докл. V Российской конф. по рентгеноспектральному анализу. – Иркутск. – 2006. – С. 48.
8. *Reed S.J.B.* Electron Microprobe Analysis. – Cambridge London, New York, Melbourne: Cambridge University Press, 1975. – 306 p.
9. *Buseck P.R., Goldstein J.I.* Olivine compositions and cooling rates of pallasitic meteorites // Geol. Soc. Am. Bull. – 1969. – **80**, № 11. – P. 2141–2158.
10. *МИ 1709-87.* Методические указания. Однородность стандартных образцов состава монолитных материалов для спектрального анализа. Методика выполнения измерений. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 7 с.
11. *Pouchou J.L., Pichoir F.* A new model for quantitative X-ray microanalysis. Part 1. Applications to the analysis of homogeneous samples // La Recherche Aerospatiale. – 1984. – № 3. – P. 13–38.
12. *Лаврентьев Ю.Г., Бердичевский Г.В., Чернявский Л.И., Кузнецова А.И.* "Карат" – программа для вычислений концентраций при количественном рентгеноспектральном микроанализе // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. – Л.: Машиностроение, 1980. – Вып. 23. – С. 217–224.
13. *Brizuela H., Riveros J.A.* Study of mean excitation energy and K-shell effect for electron probe microanalysis // X-Ray Spectrom. – 1990. – **19**, № 4. – P. 173–176.
14. *Sewell D.A., Love G., Scott V.D.* Universal correction procedure for electron-probe microanalysis. I. Measurement of X-ray depth distribution in solids // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1985. – **18**, № 7. – P. 1233–1243.
15. *Маренков О.С.* Таблицы и формулы рентгеноспектрального анализа. Методические рекомендации. – Л.: Машиностроение, 1982. – 167 с.
16. *Heinrich K.F.J.* // In: Proc. 11th Inter. Congr. X-ray Optics and Microanalysis / Ed. Brown J.D., Packwood R.H. – Ontario Univ. Press., 1987. – P. 67–163.
17. *Карманов Н.С., Канакин С.В.* Моделирование тормозной составляющей фона в РСМА с волновой дисперсией // Тез. докл. IV Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу. – Иркутск. – 2002. – С. 34.
18. *Thompson M., Potts P.J., Webb P.C.* GeoPT1. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 1 (July 1996) // Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. – 1997. – **21**. – P. 51–58.
19. *Остроумов Г.В.* Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. – М.: Недра, 1979. – 400 с.