

Рентгенофлуоресцентный анализ каолиновых глин – сырья для получения металлургического глинозема

Я. В. Куминова¹, В. А. Филичкина, к. х. н.¹, М. Н. Филиппов, д. ф.-м. н.²,
А. С. Козлов¹

УДК 543.427.4:543.68

При внедрении высококремнистого сырья в новые технологические схемы производства металлургического глинозема важными задачами являются разработка и организация входного контроля в масштабах производства. Главные требования, предъявляемые в данном случае к проведению анализа, – экспрессность, многоэлементность, точность и достоверность получаемых результатов. Методом, удовлетворяющим все вышеперечисленные требования, является рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА), который хорошо зарекомендовал себя при проведении анализа многокомпонентных геологических объектов. Данная работа посвящена исследованию влияния этапа подготовки проб и выбора условий проведения анализа на получаемые результаты, применительно к каолиновым глинам. Определено время истирания образцов, выбраны условия проведения РФА, установлены пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний. Оценка правильности результатов РФА каолиновых глин, полученных при выбранных условиях, проведена с использованием атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, металлургический глинозем, каолиновые глины, пробоподготовка

Введение

Отсутствие достаточного количества бокситов для отечественной алюминиевой промышленности, необходимость их импортировать стимулируют разработку технологий переработки нетрадиционного сырья, в частности каолиновых глин [1–6]. Новые виды сырья характеризуются более низкими содержаниями целевых компонентов и отличаются по химическому и минеральному составу. По этой причине необходима разработка новых схем аналитического контроля производства глинозема:

от алюминий-содержащего сырья, технологических полупродуктов до готовой продукции.

В качестве сырья для производства глинозема возможно использование высококремнистой каолиновой глины, мировые запасы которой оцениваются в 17 млрд т, в том числе в Российской Федерации – 2,7 млрд т. Главные химические компоненты отечественных глин – SiO_2 (30–70%), Al_2O_3 (10–40%) и H_2O (5–10%); в небольших количествах присутствуют Fe_2O_3 (FeO), TiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O . Минералогический состав глин представлен полевыми шпатами, гидрослюдами, слюдами и различными глинистыми материалами [6]. Химический состав каолиновых глин может быть определен с помощью аттестованных методик количественного химического анализа [7–9], которые обладают довольно высокой точностью и селективностью, но не являются экспрессными.

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва.

² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), Москва.

Поскольку при проведении анализа в производственных масштабах важное значение имеет экспрессность, предлагается использовать в аналитическом контроле рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), позволяющий за короткое время получить наиболее полную и достоверную информацию об элементном составе многоэлементных образцов.

Каолиновые глины для РФА представляют достаточно сложный объект. Неоднородность проб может существенно влиять на результаты анализа, что требует внимательного подхода к процессу пробоподготовки. Систематических исследований как по выбору способов подготовки проб, так и условий проведения РФА не проводилось – были только единичные публикации. Так в работе [10], посвященной РФА каолиновых глин (с содержанием Si до 30%, Al до 15%), для обеспечения однородности проб предложили либо использовать воск, либо обжигать излучатель при 1000 °С после прессования без связующего. Такой подход к подготовке пробы, а также использование метода градуировочного графика на основе смоделированных стандартных образцов существенно увеличивают время анализа и могут негативно отразиться на правильности результатов. В работе [11] авторы при проведении РФА малайзийских глин подготовку проб осуществляли следующим образом: высушивали при 110 °С в течение 24 ч, измельчали в кольцевом виброистирателе до достижения размера частиц менее 75 мкм, сплавляли с флюсом в соотношении 1 : 5 при температуре 1100 °С для получения стекол диаметром 32 мм. Для подготовки проб к РФА используют метод сплавления, благодаря которому достигается необходимая однородность. Однако этот способ достаточно трудоемкий и требует дополнительного оборудования и расходных материалов. В различных исследованиях [12–18], где использовался метод РФА для подобных объектов, экспериментальная часть описывается довольно кратко, без обоснования выбора параметров подготовки образца к анализу. Обзор существующих публикаций показывает, что размер частиц материала пробы и качество ее поверхности являются важными взаимосвязанными факторами, влияющими на правильность и прецизионность результатов анализа. Именно этот вопрос детально исследован в настоящей работе.

Предварительные исследования образцов каолиновой глины

Предварительные исследования каолиновой глины включали в себя полуколичественный РФА и рентгенофазовый анализ.

Полуколичественный рентгенофлуоресцентный анализ показал, что основными компонентами глин являются кремний (60%), алюминий (30%), железо (3%), а также натрий, калий, титан и ванадий (до 1%).

Результаты фазового анализа, полученные с использованием рентгеновского спектрометра со встроенным дифрактометром (ARL 9900 Workstation, Thermo Scientific), приведены в табл. 1.

Проведенный фазовый анализ показал, что глины преимущественно представлены каолинитом и кварцем, а также более твердыми фракциями бемита, рутила и кианита. Наличие в каолиновой глине трудно истираемых фаз предопределяет необходимость более детального исследования этапа подготовки пробы.

Исследование параметров подготовки проб каолиновых глин для РФА

Отбор проб каолиновых глин осуществляли по ГОСТ Р 52540 [21].

Предварительно образцы каолиновых глин прокачивали при температуре (1000 ± 10) °С в течение 1 ч для удаления кристаллически связанной воды. Такая температура выбрана для обеспечения полноты протекания процесса дегидратации глинистых минералов, удаления органических примесей, карбонатов и примеси серы. Непосредственно перед проведением анализа образцы высушивали в сушильном шкафу при температуре (105 ± 10) °С в течение двух часов.

Пробы измельчали на кольцевом виброистирателе Herzog NM100, материал размольного контейнера – карбид вольфрама, масса навески глины для помола – 20 г.

Для оценки влияния гранулометрического состава пробы на величину аналитического сигнала была подготовлена серия проб с различным

Таблица 1. Фазовый состав образца каолиновой глины

Фаза	Состав	Массовая доля, %
Каолинит	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	59,5
Кварц	SiO_2	36,1
Бемит	$AlO(OH)$	0,9
Рутил	TiO_2	0,9
Кианит	$Al_2O(SiO_4)$	2,6

Таблица 2. Результаты гранулометрического анализа проб каолиновой глины

Наименование пробы	Время истирания, с	Преимущественный размер частиц, мкм	Средний размер частиц, мкм	Диапазон размера частиц, мкм
Исходная (0)	0	52,27	55,78	0,07–125,4
1	10	13,45	21,96	0,07–107,5
2	20	13,43	19,36	0,07–102,1
3	30	10,14	14,23	0,07–98,3
4	40	2,25	2,54	0,07–38,72
5	50	2,27	2,05	0,07–30,68
6	60	1,90	2,52	0,07–28,8
7	70	2,27	2,18	0,07–27,3
8	80	1,63	1,69	0,07–21,63
9	90	1,45	1,54	0,07–21,63

временем истирания – от 10 до 90 с (с шагом 10 с), включая исходную пробу. Гранулометрический анализ проводили на лазерном анализаторе частиц Shimadzu SALD7500nano, результаты представлены в табл. 2.

Как видно, начиная с 40 с от начала истирания преимущественный и средний размеры частиц существенно не изменяются, а верхняя граница диапазона размера частиц составляет порядка 40–20 мкм.

В качестве примера на рис. 1 показаны гистограммы распределения частиц по размеру. Видно, что диапазоны размера частиц, а также их распределение отличаются.

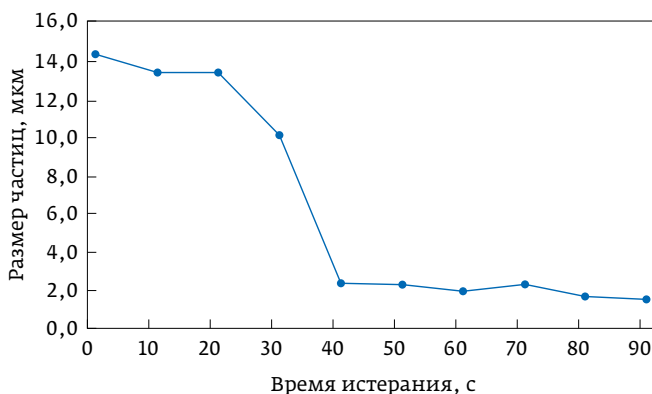
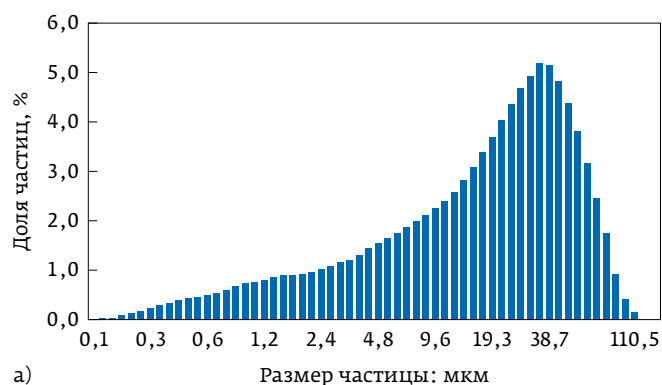


Рис. 2. Зависимость преимущественного размера частиц от времени истирания образцов каолиновой глины

По полученным результатам был построен график зависимости преимущественного размера частиц от времени истирания, представленный на рис. 2.

Из представленной на рис. 2 зависимости следует, что после 40 с истирания преимущественный размер частиц существенно не меняется и составляет порядка 2 мкм.

Оценка повторяемости аналитического сигнала РФА для проб каолиновой глины с различным гранулометрическим составом

Для каждой пробы (0–9) проведен РФА и построены графики зависимости аналитического сигнала от времени истирания пробы. При подготовке излучателя использовали метод прессования на основе

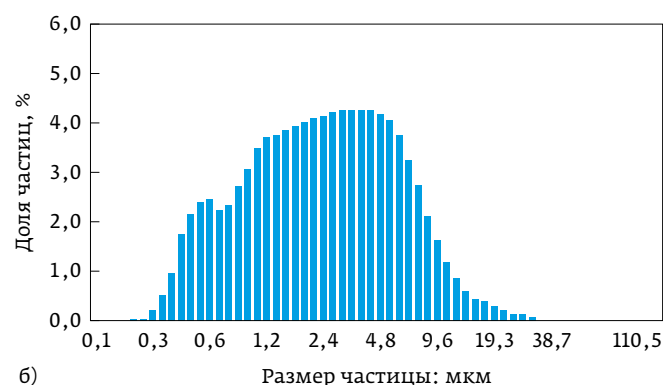


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц по размеру: а – исходный образец; б – образец после истирания в течение 40 с

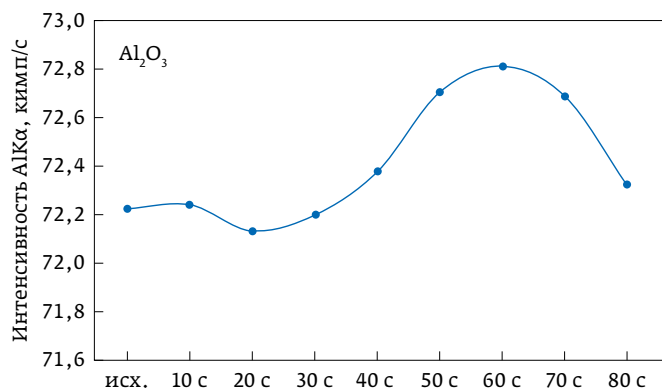


Рис. 3. Зависимость интенсивности линии Al Kα от времени истирания для Al₂O₃

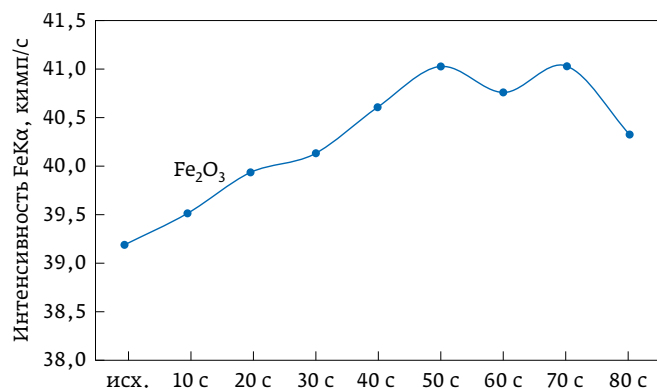


Рис. 4. Зависимость интенсивности линии Fe Kα от времени истирания для Fe₂O₃

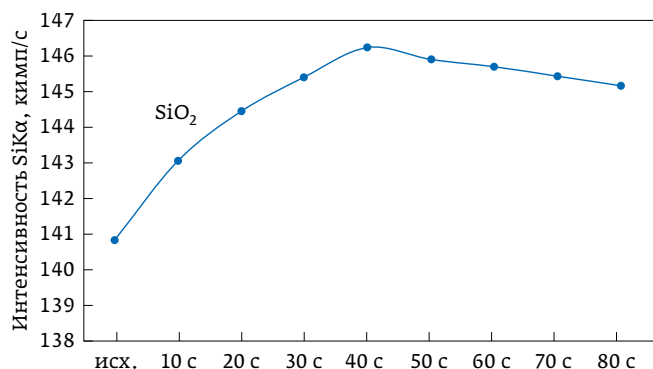


Рис. 5. Зависимость интенсивности линии Si Kα от времени истирания для SiO₂

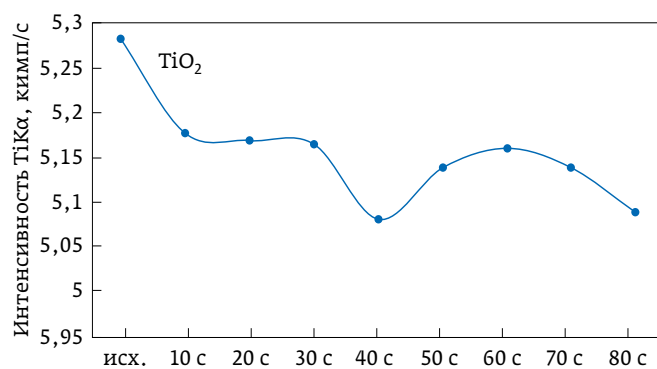


Рис. 6. Зависимость интенсивности линии Ti Kα от времени истирания для TiO₂

из борной кислоты (полуавтоматический пресс Herzog НТР 40, диаметр пуансона – 40 мм, усилие при прессовании – 200 кН, время удержания нагрузки – 5 с), навеска составила 1,5 г, что обеспечивает необходимую величину насыщенного слоя и качество поверхности излучателя.

На рис. 3–6 приведены графики зависимостей интенсивности аналитического сигнала от времени истирания для Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, SiO₂. Условия проведения эксперимента: напряжение на рентгеновской трубке 60 кВ, сила тока 50 мА, время регистрации сигнала – 12 с, время регистрации фона – 12 с, аналитические линии – Kα-линии определяемых элементов.

Для основных элементов (Al, Si, рис. 3, 5) максимальный аналитический сигнал достигается при времени истирания от 40 до 60 с, для примесных элементов от 40 до 70 с. Для алюминия пик аналитического сигнала достигается при истирании пробы в течение 60 с, однако использовать такое время истирания нецелесообразно по причине увеличения

времени на подготовку пробы и отсутствия существенных различий в аналитическом сигнале между 50 и 60 с.

Зависимость интенсивности линии Ti Kα от времени истирания (рис. 6) носит сложный характер. Причины возникновения такой зависимости именно для Ti требуют дополнительных исследований. Нельзя исключить влияние эффекта обволакивания [19].

При подготовке проб каолиновой глины для рентгенофлуоресцентного анализа выбрали время истирания, равное 50 с.

Выбор условий получения сигнала рентгеновской флуоресценции проб каолиновой глины

Для получения точных и достоверных результатов исследовано влияние времени регистрации аналитического сигнала на повторяемость конечного

Таблица 3. Значения среднего квадратического отклонения при разном времени регистрации аналитического сигнала проб каолиновой глины

Аналит	СКО аналитического сигнала		
	Время регистрации аналитического сигнала, с		
	12	24	48
Cr	0,0026	0,0020	0,0018
Ti	0,024	0,0067	0,014
Zr	0,024	0,012	0,011

результата на примере Cr, Ti, Zr. Данные элементы являются примесями, которые необходимо контролировать в течение всего технологического процесса.

Значения времени регистрации аналитического сигнала варьировалось от 12 до 48 с. Результаты анализа трех параллельных проб представлены в табл. 3.

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что приемлемым временем для регистрации аналитического сигнала определяемых элементов является 24 с.

Для аналитов (Nb, Cu, V, La, Ga, Nd), у которых значение выхода флуоресценции близко к Cr, Ti, Zr, использовали также время 24 с. Для остальных аналитов выбрано время 6 и 12 с, что соответствует времени регистрации, заложенному в программном обеспечении для анализа многоэлементных объектов.

Пределы обнаружения

Определены значения пределов обнаружения. Пределы обнаружения рассчитывали по формуле [20]:

$$X_L = 3\sqrt{S_{\phi}} \Delta c / \Delta I, \quad (1)$$

где X_L – предел обнаружения;

S_{ϕ} – среднеквадратическое отклонение измерения фона;

$\Delta c / \Delta I$ – обратная величина чувствительности.

Среднеквадратическое отклонение измерения фона находили по данным 15 измерений холостой пробы, представляющей собой смесь оксидов кремния, алюминия и железа. Аналитические сигналы от образцов получали с помощью рентгеновской трубки с Rh-анодом и Ве-окном толщиной 0,5 мм, работающей под напряжением 60 кВ и токе 50 мА.

Для эксперимента была применена следующая конфигурация системы:

- для определения пределов обнаружения и нижних границ определяемых содержаний Ca, Cr, Cu, Mn, Ni, Fe, Sc, Ti, V, Y, Zn, La, K, Nd: кристалл-анализатор LiF220, детектор – газо-пропорциональный (FPC);
- для определения пределов обнаружения и нижних границ определяемых содержаний Ga, Mo, Nb, Pb, Zr, Th, Sr: кристалл-анализатор LiF220, детектор – сцинтилляционный (SC);

Таблица 4. Рассчитанные значения предела обнаружения примесных элементов в образцах каолиновой глины

Аналит	Предел обнаружения, массовая доля, %
Ca	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Cr	$3,2 \cdot 10^{-5}$
Cu	$4,2 \cdot 10^{-5}$
Ga	$2,2 \cdot 10^{-5}$
Mg	$5,1 \cdot 10^{-5}$
Mn	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Mo	$3,1 \cdot 10^{-5}$
Nb	$1,9 \cdot 10^{-5}$
Ni	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Pb	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Sc	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Ti	$2,6 \cdot 10^{-5}$
V	$4,8 \cdot 10^{-5}$
Y	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Zn	$4,2 \cdot 10^{-5}$
Zr	$3,5 \cdot 10^{-5}$
La	$2,1 \cdot 10^{-5}$
K	$3,9 \cdot 10^{-5}$
Na	$4,4 \cdot 10^{-5}$
Th	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Sr	$3,7 \cdot 10^{-5}$
Nd	$2,2 \cdot 10^{-5}$
S	$5,1 \cdot 10^{-4}$
P	$5,3 \cdot 10^{-4}$
Cl	$1,7 \cdot 10^{-4}$

- для определения пределов обнаружения и нижних границ определяемых содержаний Mg, Na: кристалл-анализатор AX03, детектор – газо-пропорциональный;
- для определения пределов обнаружения и нижних границ определяемых содержаний S, P, Cl: кристалл-анализатор PET, детектор – газо-пропорциональный.

Аппаратурный дрейф корректировали с помощью реперного образца, экспонировавшегося каждые

полчаса. В качестве нижней границы определяемых содержаний было принято утроенное значение предела обнаружения.

Пределы обнаружения, рассчитанные для примесных компонентов, приведены в табл. 4.

Напряжение на рентгеновской трубке и сила тока выбирались из экспериментально установленных параметров при анализе аналогичных объектов.

В табл. 5 приведены условия проведения РФА проб каолиновой глины.

Таблица 5. Параметры регистрации аналитического сигнала

Аналит	Аналитическая линия	Угол 2 Тета, °	Время регистрации, с	Напряжение, кВ	Ток, мА	Кристалл	Детектор
Al	Al K α	144,713	6	40	60	PET	FPC
Si	Si K α	109,028	6	40	60	PET	FPC
Fe	Fe K α	85,654	6	40	60	LiF220	FPC
Mg	Mg K α	37,309	12	30	80	AX03	FPC
Ca	Ca K α	113,086	6	40	60	LiF220	FPC
K	K K α	136,684	6	40	60	LiF200	FPC
Na	Na K α	45,311	12	30	80	AX03	FPC
P	P K α	89,436	6	40	60	PET	FPC
Cl	Cl K α	65,411	6	40	60	PET	FPC
S	S K α	75,709	6	40	60	PET	FPC
Ni	Ni K α	71,201	24	40	60	LiF220	FPC
Cr	Cr K α	107,021	24	40	60	LiF220	FPC
Mo	Mo K α	20,332	12	60	80	LiF200	SC
Ti	Ti K α	86,137	24	40	60	LiF200	FPC
Nb	Nb K α	30,378	24	60	40	LiF220	SC
Mn	Mn K α	95,122	6	40	60	LiF220	FPC
Cu	Cu K α	65,493	24	40	60	LiF220	FPC
Zr	Zr K α	32,038	24	60	40	LiF220	SC
V	V K α	123,058	24	40	60	LiF220	FPC
Pb	Pb L β	40,379	6	60	40	LiF220	SC
Th	Th L β	31,172	6	60	40	LiF220	SC
La	La L α	82,906	24	40	60	LiF200	FPC
Ga	Ga K α	56,138	24	60	40	LiF220	SC
Sr	Sr K α	35,796	6	60	40	LiF220	SC
Nd	Nd L α	112,672	24	40	60	LiF220	FPC
Zn	Zn K α	60,519	6	40	60	LiF220	FPC
Y	Y K α	33,839	24	60	40	LiF220	FPC
Sc	Sc K α	97,697	6	40	60	LiF200	FPC

Результаты РФА проб каолиновых глин при выбранных условиях и проверка правильности полученных результатов

Для проведения измерений были подготовлены 14 проб каолиновых глин (время истирания – 50 с, пресование на основе из борной кислоты).

Учет матричных эффектов проводили с использованием метода фундаментальных параметров [22]. Результаты РФА представлены в табл. 6.

Для оценки правильности полученных результатов провели сравнение с результатами анализа проб каолиновых глин, полученными в аккредитованной лаборатории методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) по аттестованным методикам, которые приняты в качестве опорных. В табл. 7 приведено сравнение результатов РФА и АЭС-ИСП (результаты пересчитаны в оксиды).

Полученные расхождения по SiO₂ можно объяснить потерями кремния при растворении образца, а также погрешностью, обусловленной разбавлением пробы при проведении атомно-эмиссионного анализа.

Немного заниженный результат по Al₂O₃ в РФА по сравнению с АЭС-ИСП можно объяснить влиянием минералогической матрицы образца. Поэтому следует уточнять коэффициенты, необходимые для

Таблица 7. Результаты анализа проб каолиновой глины методами РФА и АЭС-ИСП

Аналит	Массовая доля аналита, %	
	АЭС-ИСП	РФА
SiO ₂	60,2±1,7	62,1±2,0
Al ₂ O ₃	36,1±2,0	33,5±2,1
Fe ₂ O ₃	1,84±0,32	1,86±0,44
TiO ₂	0,66±0,18	0,73±0,21
MgO	0,62±0,15	0,63±0,18
CaO	0,59±0,17	0,57±0,19
K ₂ O	0,27±0,12	0,26±0,15
Na ₂ O	0,055±0,019	0,069±0,025
Cr ₂ O ₃	0,041±0,009	0,025±0,011
MnO	0,009±0,004	0,013±0,007

учета матричных эффектов, которые характерны для подобного типа образцов. Коэффициенты также учитывают ослабление пробой первичного и флуоресцентного излучения, которое зависит от содержания всех элементов.

Однако оценка значимости расхождений результатов анализа с помощью t-критерия показала, что все расхождения незначимы. Следовательно,

Таблица 6. Результаты РФА образцов каолиновых глин

Аналит	Массовая доля, %													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	55,61	56,57	56,05	56,23	62,01	55,81	56,27	55,99	60,16	49,04	53,69	54,97	56,61	62,09
Al ₂ O ₃	40,49	39,56	40,01	39,89	33,56	40,21	39,81	39,94	36,01	34,07	42,62	41,05	39,33	33,49
Fe ₂ O ₃	1,41	1,43	1,42	1,41	1,88	1,43	1,46	1,49	1,84	1,41	1,33	1,42	1,51	1,87
TiO ₂	0,55	0,55	0,55	0,55	0,72	0,58	0,58	0,58	0,66	0,57	0,57	0,56	0,59	0,73
MgO	0,88	0,87	0,87	0,85	0,64	0,86	0,87	0,89	0,62	0,85	0,79	0,87	0,84	0,64
CaO	0,55	0,54	0,55	0,54	0,57	0,54	0,55	0,56	0,59	0,57	0,51	0,54	0,57	0,58
K ₂ O	0,23	0,23	0,23	0,23	0,26	0,24	0,23	0,23	0,27	12,91	0,23	0,23	0,24	0,23
Na ₂ O	0,047	0,046	0,065	0,043	0,077	0,022	0,034	0,041	0,055	0,36	0,04	0,065	0,051	0,081
ZrO ₂	0,046	0,065	0,051	0,034	0,045	0,068	0,029	0,069	0,086	0,074	0,035	0,047	0,062	0,067
Cr ₂ O ₃	0,016	0,021	0,018	0,015	0,025	0,013	0,012	0,014	0,041	0,015	0,008	0,019	0,016	0,025
MnO	0,007	0,007	0,008	0,006	0,011	0,006	0,007	0,011	0,009	0,006	0,003	0,008	0,005	0,011

результаты, полученные методом РФА, согласуются с данными АЭС-ИСП, которые приняты в качестве опорных.

Заключение

Проведенное исследование показало влияние этапа подготовки проб каолиновых глин на прецизионность результатов РФА. В ходе проведенных экспериментов установлено время истирания проб, при котором достигается необходимый уровень однородности, что подтверждается данными по интенсивности аналитических линий определяемых элементов. Получаемый аналитический сигнал от образца, подготовленного по подобраным условиям, имеет стабильное значение от пробы к пробе.

Вычислены пределы обнаружения для примесных элементов в каолиновых глинах, которые составили порядка 10^{-5} – 10^{-4} %.

Исследовано влияние времени регистрации на повторяемость аналитического сигнала для ряда примесных элементов. По выбранным условиям проведен рентгенофлуоресцентный анализ 14 образцов каолиновых глин, правильность результатов которого оценена с помощью опорного метода АЭС-ИСП.

Литература / References

1. *Металлургия цветных и редких металлов*. Сб. ст. под ред. Л. И. Леонтьева, А. И. Холькина, В. В. Беловой. М., 2002. *Metallurgy of non-ferrous and rare metals*. Collection of articles. Ed. by L. I. Lejntjeva, A. I. Kholkina, V. V. Belovoi. Moscow, 2002.
2. Лайнер А. И., Еремин Н. И., Лайнер Ю. А. и др. *Производство глинозема*. М., 1978. *Liner A. I., Eremin N. I., Liner Yu. A., et al. Alumina production*. Moscow, 1978.
3. Курбанбаев М. Е., Есимов Б. О., Адырбаева Т. А. Каолины месторождения «союзное» как потенциальное сырье для производства электротехнического фарфора. *Технические науки. Фундаментальные исследования*. 2015;4: 88–92. *Kurbanbaev M. E., Esimov B. O., Adyrbaeva T. A. Kaolins of the "soyuznoye" deposit as a potential raw material for the production of electrical porcelain. Technical sciences. Basic research*. 2015;4: 88–92.
4. Минцис М. Я., Николаев И. В., Сиразутдинов Г. А. *Производство глинозема*. Новосибирск: Наука, 2012. *Mintsis M. Ya., Nikolaev I. V., Sirazutdinov G. A. Alumina production*. Novosibirsk. Nauka Publ, 2012.
5. Ветчинкина Т. Н., Лайнер Ю. А., Тужилин А. С. и др. Переработка минерального сырья хлорным способом с применением кислотного обогащения. *Сб. докладов Междун. Конгресса «ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И МИНЕРАЛЫ 2015»*. 2015. г. Красноярск. с. 176–177. *Vetchinkina T. N., Liner Yu. A., Tuzhilin A. S. and others. Processing of mineral raw materials by the chlorine method using acid enrichment. Sat. reports Intern. Congress «NON-FERROUS METALS AND MINERALS 2015»*. 2015. Krasnoyarsk. PP. 176–177.
6. Булах А. Г. *Минералогия*. М.: Академкнига, 2011. *Bulakh A. G. Mineralogy*. Moscow. Akademkniga Publ. 2011.
7. НСАМ № 50-Х. Определение оксида железа (II) в силикатных горных породах титриметрическим бихроматным методом. М.: ВИМС. *NSAM No. 50-X. Determination of iron oxide (II) in silicate rocks by titrimetric bichromate method*. Moscow. VIMS.
8. НСАМ № 61-С. Определение массовой доли лития, натрия, калия, рубидия, цезия в силикатных горных породах и минералах-силикатах пламенно-спектрофотометрическим методом. М.: ВИМС. *NSAM No. 61-C. Determination of the mass fraction of lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium in silicate rocks and silicate minerals by the flame spectrophotometric method*. Moscow. VIMS.
9. НСАМ № 44-Х. Определение массовой доли натрия и калия в силикатных горных породах пламенно-фотометрическим методом. М.: ВИМС. *NSAM No. 44-X. Determination of the mass fraction of sodium and potassium in silicate rocks by the flame photometric method*. М.: VIMS.
10. Mijatovich N., Vacich M., Milichic L., Radomirovich M., Radojevic Z. Fired pressed pellet as a sample preparation technique of choice for an energy dispersive X-ray fluorescence analysis of raw clays. *Talanta*. 2022;252(12):123844..
11. Khairulanuar K. A., Segeran L., N. Jabit N. et al. Characterisation of rare earth elements from Malaysian ion-adsorption clay. *Materials Today: Proceedings*. 2022. 66(4).
12. Rat E., Martinez-Martinez S., Sanchez-Carrido J.A. et al. Characterization, thermal and ceramic properties of clays from Alhabia (Almeria, Spain). *Ceramics International*. 2022;5:328.
13. Qingya W., Jiang F. Li, X. et al. Quantitative analysis of soil cadmium content based on the fusion of XRF and Vis-NIR data. *Chemo-metrics and intelligent laboratory systems*. 2022. 226.
14. Kumar A., Lingfa P. Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF and XRD. *Materials Today: Proceeding*. 2020;22:737–742.
15. Wang O., Song Y. Clay minerals and major elements concentrations of Zhunglang Miocene red clay in Longzhong Basin, China. *Data in Brief*. 2020;17:297–304.
16. Roudouane H. T., Mbey J. A., Bayiga E. C., Ndjigui P. D. Characterization and application tests of kaolinite clays from Aboudeia (south-eastern Chad) in fired bricks making. *Scientific African*. 2020;7: e00294.
17. Moussout H., Ahlafi H., Aazza M., Chfaira R. et. al. Interfacial electrochemical properties of natural Moroccan Ghassoul (stevensite) clay in aqueous suspension. *Heliyon*. 2020; 6(3): e03634
18. Yusuf E. O., Efeovbokhan V. E., Babalola R. Development and Characterization of Zeolite-A from Elefun Kaolin. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. 1378.
19. Смагунова А. Н., Потапова Л. А., Ондар У. В., Паньков С. Д. и др. Влияние условий подготовки проб к рентгенофлуоресцентному анализу на эффект микроабсорбционной неоднородности. *Журнал аналитической химии*. 2008; 63(8):795–801. *Smagunova A. N., Potapov L. A., Ondar U. V., Pan'kov, S.D. et al. Effect of the conditions of sample preparation for X-Ray fluorescence analysis on the effect of microabsorption heterogeneity. Journal of analytical chemistry*. 2008;63(8):795–801.
20. Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. *Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа*. М.: Химия, 1982.
21. Losev N. F., Smagunova A. N. *Fundamentals of X-ray fluorescence analysis*. Moscow. Chemistry Publ., 1982.
22. ГОСТ Р 52540-2006. Глины огнеупорные и каолины для производства огнеупоров. Правила приемки и методы отбора проб. М.: Стандартинформ, 2006. *GOST R 52540-2006. Refractory clays and kaolins for the production of refractories. Acceptance rules and sampling methods*. Moscow. Standartinform Publ. 2006.
23. Beckhoff B., Kanngiesser B., Langhoff N., Wedell R. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer, 2005.

Статья получена 12.10.2022
Принята к публикации 11.11.2022