

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ им. А.П.ВИНОГРАДОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИГХ СО РАН)

УДК 550.084.08:[535.34+543.(423+51)+53.089.6]

Per. № 121050400011-7



УТВЕРЖДАЮ
Директор ИГХ СО РАН, д.г.-м.н
А.Б. Перепелов
« 17 » января 2022 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ
ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕД В НАУКАХ О ЗЕМЛЕ
(промежуточный)

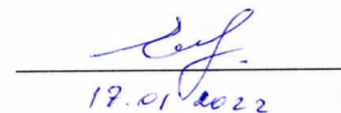
Номер проекта № 0284-2021-0005

Руководители проекта

д-р техн. наук


17.01.22 А.Л. Финкельштейн


д-р физ.-мат. наук


17.01.2022 Е.В. Шабанова

Иркутск 2021

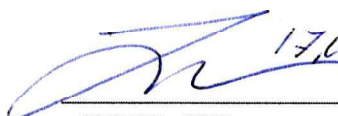
СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР, руководитель группы,
ст. науч. сотр., д-р физ.-мат. наук

17.01.2022
подпись, дата

Е.В. Шабанова
(Реферат, введение,
блок 3, блок 4,
заключение)

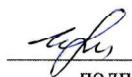
Руководитель НИР, зав. лабораторией,
гл. науч. сотр., д-р техн. наук

17.01.2022
подпись, дата

А.Л. Финкельштейн
(Реферат, введение,
блок 1, заключение)

Исполнители:

Гл. науч. сотр., д-р техн. наук

17.01.2022
подпись, дата

И.Е. Васильева
(Блок 3, блок 4)

Ст. науч. сотр., канд. хим. наук

17.01.22
подпись, дата

О.Ю. Белозерова
(Блок 1 раздел 1.4)

Ст. науч. сотр., канд. геол.-мин. наук

17.01.22
подпись, дата

Е.В. Канева
(Блок 1 раздел 1.3)

Ст. науч. сотр., канд. хим. наук

17.01.22
подпись, дата

В.М. Чубаров
(Блок 1 раздел 1.1,
раздел 1.2)

Ведущий инженер

17.01.22
подпись, дата

А.С. Романова
(Блок 2)

Нормоконтроль, канд. физ.-мат. наук

17.01.22
подпись, дата

Т.Ю. Гармышева

РЕФЕРАТ

Отчет 73 с., 1 кн., 30 рис., 6 табл., 85 источн., 5 прил.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ, РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ, АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ С РАЗНЫМИ ИСТОЧНИКАМИ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМОВ, ИНТЕГРАЛЬНАЯ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРОВ, МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ, УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ, ПОЧВЫ, ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ, РАСТЕНИЯ, АМФИБОЛЫ, МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА, БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, ЩЕЛОЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ФАЗОВЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Цель проекта заключается в развитии и совершенствовании методического и метрологического обеспечения исследований химического и вещественного состава природных и техногенных сред в науках о Земле. Особое внимание в 2021 г. уделено отдельным аспектам методов рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии с различными источниками возбуждения атомов, а также развитию коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН, в частности: выявлены возможности методов РФА ВД и РФА ПВО и их комбинации при определении элементного состава донных и торфяных отложений, железомарганцевых конкреций; предложен способ сочетания результатов РФА и данных рентгеновской порошковой дифракции для оценки содержания биогенного кремнезема в ядрах силикатных донных отложений; методами СЭМ и РСМА изучены некоторые минералы массива Бага-Газрын (Монголия); методом высокотемпературной дифракции рентгеновских лучей *in situ* изучено термоупругое поведение порошкового образца калий-гастингсита (группа амфибола); оценены возможности усовершенствования химической пробоподготовки образцов с высоким содержанием алюмосиликатных фаз и биоты с помощью системы MultiVIEW для элементного анализа методом МС-ИСП; оценена точность одновременного ПАЭС определения пяти щелочных элементов в разнообразных геохимических объектах при сравнении с результатами РФА и МС-ИСП; описан способ сцинтилляционной АЭС для прямого одновременного определения *in situ* валовых содержаний благородных металлов, их элементов-спутников и элементного состава микроминеральных фаз в геологических образцах; составлены рекомендации по применению многомерного градуирования и оценена эффективность его применения в АЭС ДР с интегральной регистрацией при одновременном количественном анализе разнотипных объектов; изучен и описан Кластер «Растения» из коллекции стандартных образцов. Внедрение разработанных методик и использование стандартных образцов из коллекции Института позволяет получить новую, надёжную информацию о составе и структуре природных и техногенных веществ.

СОДЕРЖАНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
БЛОК 1 Рентгеновские методы анализа вещества	9
1.1 Рентгенофлуоресцентный анализ. Поиск рациональных схем определения макро- и микроэлементов в торфяных отложениях и железомарганцевых конкрециях.9	
1.1.1 Особенности рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов в торфяных отложениях	9
1.1.2 Разработка методики рентгенофлуоресцентного анализа озерных и континентальных железомарганцевых конкреций	15
1.1.3 Оценка содержания биогенного кремнезема в керне озерных донных отложений на основе данных рентгенофлуоресцентного элементного и рентгеноструктурного фазового методов анализа.....	21
1.2 Рентгеноструктурный анализ. Исследования кристаллохимических особенностей и высокотемпературного поведения минерала калий-гастингсита (группа амфибола) с помощью метода рентгеновской дифрактометрии	26
1.3 Электронно-зондовый микроанализ и сканирующая электронная микроскопия. Разработка методики РСМА породообразующих и редкометалльных минералов гранитов, пегматитов и метасоматитов Прибайкалья и Монголии.....	31
БЛОК 2 Совершенствование химической пробоподготовки для определения валового, элементного и изотопного состава методом МС-ИСП.....	35
БЛОК 3 Развитие и совершенствование метода атомно-эмиссионной спектromетрии	40
3.1 Методика одновременного определения валовых содержаний Na, K, Li, Rb и Cs методом низкотемпературной пламенной атомно-эмиссионной спектromетрии.....	40
3.2 Методика одновременного сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения в порошках <i>in situ</i> валовых содержаний БМ и их спутников без химической пробоподготовки	42
3.3 Формирование алгоритмов обработки спектральной информации с учётом факторов, влияющих на точность результатов анализа, при применении многомерных градуировок в методиках АЭС. Оптимизация условий формирования обучающих и тестовых выборок в методиках АЭС	44
3.4 Принципы составления рациональных схем химического анализа почв и растений. Разработка методики группового АЭС-ИСП определения подвижных форм токсичных и биогенных элементов в почвах.....	49
БЛОК 4 Метрологическое обеспечение аналитических исследований: развитие коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН	50
4.1 Кластер «Биота»: многоэлементные стандартные образцы растительного происхождения	50
4.2 Кластер многопараметрических стандартных образцов «Черные сланцы»	52
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	53
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	56
ПРИЛОЖЕНИЕ А Копии планов НИР по теме-проекта на 2021-2025 гг.	65
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Наукометрические показатели выполнения проекта.....	67
ПРИЛОЖЕНИЕ В Список публикаций по теме проекта	68
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Список конференций с участием исполнителей проекта	71
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Список исполнителей, задействованных в программе.....	73

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие обозначения и сокращения с соответствующими определениями:

ИГХ СО РАН – Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия

АЭС ДР – атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом

АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

БМ – благородные металлы

ГСО – государственный стандартный образец

ИКФС – инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

ИПП АРДЭС – интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров»

МАЭС – многоканальный анализатор эмиссионных спектров

МЛР – множественная линейная регрессия

МНК – метод наименьших квадратов

МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ОСО – относительное стандартное отклонение

ОСП – относительная систематическая погрешность

ПАЭС – пламенная атомно-эмиссионная спектрометрия

ППП – потери при прокаливании

РСА – метод рентгеновской дифракции

РСМА – рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФА ВД – рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией

РФА ПВО – рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением

САЭС – сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия

СО – стандартный образец

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЩЭ – щелочные элементы

ЭДС – энергодисперсионный спектрометр

BSE – режим сканирующего электронного микроскопа в обратно рассеянных электронах

GeoPT – Международная программа профессионального тестирования геоаналитических лабораторий

SE – режим сканирующего электронного микроскопа во вторичных электронах

ВВЕДЕНИЕ

Элементный, изотопный и компонентный состав, структуру вещества при геохимических исследованиях определяют разнообразными химическими, физическими и физико-химическими методами. Значительное число исследований природных и техногенных сред в науках о Земле базируется на рентгеновских, атомно-эмиссионных, масс-спектрометрических результатах. Указанные методы в традиционном варианте их применения имеют определённые преимущества и ограничения, которые не всегда очевидны при изменении круга объектов исследования, расширении списка определяемых элементов/компонентов и требуют уточнений. Поэтому возникает необходимость разработки новых методических и методологических подходов, а также совершенствования имеющихся методов анализа в применении к объектам, для которых отсутствует или имеется лишь ограниченный опыт.

Согласно цели проекта – совершенствование методического и метрологического обеспечения исследований химического и вещественного состава природных и техногенных сред в науках о Земле – на этапе 2021 г. были проведены исследования и методические разработки в области рентгеновских методов (рентгенофлуоресцентного, электронно-зондового микроанализа, рентгенофазового, и рентгеноструктурного анализа кристаллической структуры вещества), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (элементный анализ) и атомно-эмиссионной спектрометрии с различными источниками возбуждения атомов и разными способами регистрации спектров, а также развитие коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН. Все работы проводились в соответствии с ежегодными планами ([Приложение А](#)), задачами Программы развития ИГХ СО РАН и Стратегией научно-технического развития РФ.

Для достижения поставленной цели в 2021 году решались следующие задачи:

1. Разработка методики количественного рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов в торфяных отложениях с высоким содержанием органического вещества в условиях отсутствия стандартных образцов сравнения с аттестованным содержанием основных породообразующих элементов для палеоэкологических реконструкций.
2. Исследование возможностей и ограничений методов РФА ВД и РФА ПВО при определении элементного состава озерных и континентальных железомарганцевых конкреций. Внимание было сосредоточено на озерных и континентальных конкрециях, имеющих специфический элементный и минеральный состав, который существенно отличается от океанических конкреций и корок.

3. Разработка способа оценки содержания аморфной фазы биогенного кремнезема, являющегося маркером биопродуктивности пресноводных озер, в силикатных донных отложениях на основе баланса минерального состава, определенного методом РСА и содержания элементов, определенных с помощью метода РФА. Оба упомянутые методы анализа широко используются для характеристики состава донных отложений.
4. Совершенствование методики РСМА и изучение на ее основе породообразующих и редкометалльных акцессорных минералов гранитов, пегматитов и метасоматитов Прибайкалья и Монголии. Трудности, возникающие при изучении таких объектов, связаны малыми размерами фазовых включений минералов, отсутствием образцов сравнения адекватного состава, а также с наложением аналитических линий определяемых элементов
5. Изучение механизмов теплового расширения и структурной эволюции минералов группы амфибола при высокой температуре методом РСА для описания кристаллохимических и оптических свойств, термоупругого поведения и механизмов деформации амфиболов.
6. Испытание автономной системы туннельного типа MultiVIEW (SCP SCIENCE, Канада) для перевода в раствор твердых образцов с помощью химической пробоподготовки (микроволновое разложение) с целью оценки возможности усовершенствования химической пробоподготовки проб с высоким содержанием алюмосиликатных фаз и биоты растительного происхождения.
7. Установление точности и правильности одновременного пламенно атомно-эмиссионного определения пяти щелочных элементов в разнообразных по составу геохимических объектах (горные породы разнообразного состава и генезиса, рыхлые и донные отложения, почвы и золы энергетических углей) с помощью анализа зашифрованных стандартных образцов разнообразного состава, методов стандартных добавок и разбавления, а также результатам, полученным по независимым методикам рентгенофлуоресцентной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.
8. Разработка способа сцинтилляционной АЭС для прямого одновременного определения *in situ* валовых содержаний благородных металлов, их элементов-спутников и элементного состава микроминеральных фаз в геологических образцах разнообразного состава и генезиса, в том числе углеродсодержащих пород, с пределами обнаружения для всех благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh и Ru) в интервале 1-50 нг/г без химической пробоподготовки.
9. Оценка эффективности многомерного градуирования в АЭС ДР с интегральной регистрацией при одновременном количественном анализе разнотипных объектов и описание рекомендаций по применению многомерного градуирования;

10. Разработка рациональной схемы в сопряженных средах "почва – растение" для определения валовых содержаний элементов, подвижных форм токсичных и биогенных элементов в почвах и определения элементного состава растений с учётом экономической и информационной оценок её эффективности.
11. Изучение в соответствии с российскими и международными требованиями Кластера «Растения» из коллекции стандартных образцов Института геохимии (ИГХ СО РАН), в котором образцы, отобранные на незагрязненных территориях, являются чувкими индикаторами состояния окружающей среды.
12. Разработка на основании международных и национальных нормативных требований к природным многоэлементным СО состава черных сланцев программы исследований, реализация которой позволит обеспечить единство измерений при решении теоретических и практических задач геохимии и минералогии для месторождений благородных металлов, приуроченных к черносланцевым формациям, за счёт аттестации характеристик элементного и вещественного состава (минеральных форм) благороднометальной минерализации в породах и рудах.

БЛОК 1 РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

1.1 Рентгенофлуоресцентный анализ. Поиск рациональных схем определения макро- и микроэлементов в торфяных отложениях и железомарганцевых конкрециях

1.1.1 Особенности рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов в торфяных отложениях

Изучение торфяных отложений играет важную роль в определении современной и длительной динамики глобального цикла углерода, определении процессов осадконакопления, региональных и глобальных климатических изменений [1, 2]. В ИГХ СО РАН в рамках проекта НИР № 0284-2021-0003 «Пространственно-временная изменчивость экосистем и климата Восточной Сибири в позднем плейстоцене-голоцене» проводятся исследования торфяных отложений, позволяющие понять ключевые показатели естественной изменчивости климата и природной среды, оценить скорости климатических изменений и получить данные для палеоэкологических реконструкций. Минеральный состав торфяных отложений представляет интерес с точки зрения определения процессов осадконакопления и привноса терригенной составляющей [2, 3]. Стандартные образцы торфяных отложений с аттестованным содержанием основных породообразующих элементов практически отсутствуют, либо аттестованы на ограниченный круг элементов, что существенно ограничивает возможность их определения. Кроме того, сложность рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих элементов в пробах торфяных отложений обусловлена высоким содержанием и широкими диапазонами вариации органической составляющей, иногда достигающей 70-90 мас. %. Это обстоятельство ограничивает возможность гомогенизации без предварительной обработки проб и выделения минеральных компонентов. При рентгенофлуоресцентном анализе минеральных веществ пробы обычно истираются до состояния пудры, имеющей размер частиц минеральных зерен менее 75 мкм [4]. Порошки торфяных отложений, представляющие собой смесь минеральных частиц и органического компонента почв и отложений, в отношении поглощения рентгеновского излучения представляют собой гетерогенные системы, поскольку размеры частиц пробы сопоставимы с глубиной проникновения рентгеновского излучения. Влияние гетерогенности минеральных порошковых проб главным образом обусловлено двумя факторами: влиянием гранулометрического состава на интенсивность рентгеновской флуоресценции (эффект микроабсорбционной неоднородности) и распределением элементов в минералах с различным содержанием (минералогический эффект) [5, 6].

Целью исследования являлась оценка влияния минерального и гранулометрического состав на интенсивность аналитического сигнала при рентгенофлуоресцентном анализе порошковых образцов торфяных отложений и исследование возможности количественного определения основных породообразующих элементов в порошковых пробах торфяных отложениях в условиях отсутствия стандартных образцов сравнения с аттестованным содержанием основных породообразующих элементов.

Анализируемые объекты представляли собой торфяные отложения пойм рек Сенцы и Енгарги (Республика Бурятия). Материал торфа из разреза просушивали в сушильном шкафу при температуре 85 °С для удаления влаги до постоянной массы и получения сухих образцов. Затем образцы истирали в яшмовой ступке до получения однородного порошкового материала.

Анализируемые образцы торфяных отложений массой 300 мг прессовали в таблетки на подложке из борной кислоты с помощью полуавтоматического гидравлического пресса с усилием 100 кН в течение 5 с (рисунок 1.1.1).



Рисунок 1.1.1 – Схема излучателя, приготовленного прессованием на подложке из борной кислоты

Измерения выполнены на волноводисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Германия) с рентгенооптической схемой по Соллеру. Для возбуждения флуоресцентного излучения используется рентгеновская трубка с родиевым анодом и бериллиевым окном толщиной 75 мкм. Для исследования образцов использовали коллиматорную маску потока флуоресцентного излучения пробы диаметром 8 мм. Для коррекции матричных эффектов применили алгоритм программного обеспечения спектрометра SpectraPLUS, основанный на использовании способа полуэмпирических уравнений связи. Суммарная экспозиция измерения одной пробы составляла приблизительно 10 минут.

Для определения гранулометрического состава исследуемых образцов использовали лазерный анализатор размеров частиц Analysette 22 (Fritsch, Германия). Дополнительное истирание проб торфяных отложений проводили с использованием планетарной мельницы

PULVERISETTE 5 (Fritsch, Германия) в течение 30 минут с использованием размолочных шаров и мелющих стаканов из карбида вольфрама.

Данные о фазовом составе отложений получены на диффрактометре D8 Advance (Bruker, Германия). Количественный фазовый анализ по методу Ритвельда проводится с использованием программы TOPAS 4 с базой данных порошковой дифрактометрии PDF-2. Качественный минеральный состав торфяных отложений поймы реки Сенцы представлен следующими минералами и минеральными видами: кварц, альбит, анортит, клинохлор, актинолит, мусковит, монтмориллонит.

Для оценки влияния гранулометрического состава на интенсивность рентгеновской флуоресценции были выполнены расчеты зависимости интенсивности (I) от размера частиц (d) в порошковой смеси минералов, присутствующих в торфяных отложениях. Расчеты выполнены по выражениям из работы [7] для модельной смеси минералов и целлюлозы в равных долях (50 мас. %).

На рисунке 1.1.2 приведены расчетные зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции аналитических линий Mg, Si, K, Ca и Fe для различных групп минералов, присутствующих в значительных содержаниях в образцах торфяных отложений. Интенсивности на рисунках нормированы на интенсивность излучения при размере частиц 5 мкм. Из анализа данных о гранулометрическом составе стандартных образцов осадочных горных пород и данных о гранулометрическом составе истертых образцов исследуемых торфяных отложений следует, что средний размер частиц варьирует от 10 до 60 мкм.

Приведенные оценки показывают, что при неконтролируемом размере частиц порошковых проб вариации интенсивности флуоресценции $K\alpha$ -линий определяемых элементов в зависимости от вариации размера частиц могут достигать 35 % отн. При фиксированном размере частиц вариации интенсивности флуоресценции элементов в различных минералах составляют 5-10 % отн. Таким образом, измельчение не позволяет ослабить влияние эффекта гранулометрического состава одновременно для всех петрогенных элементов.

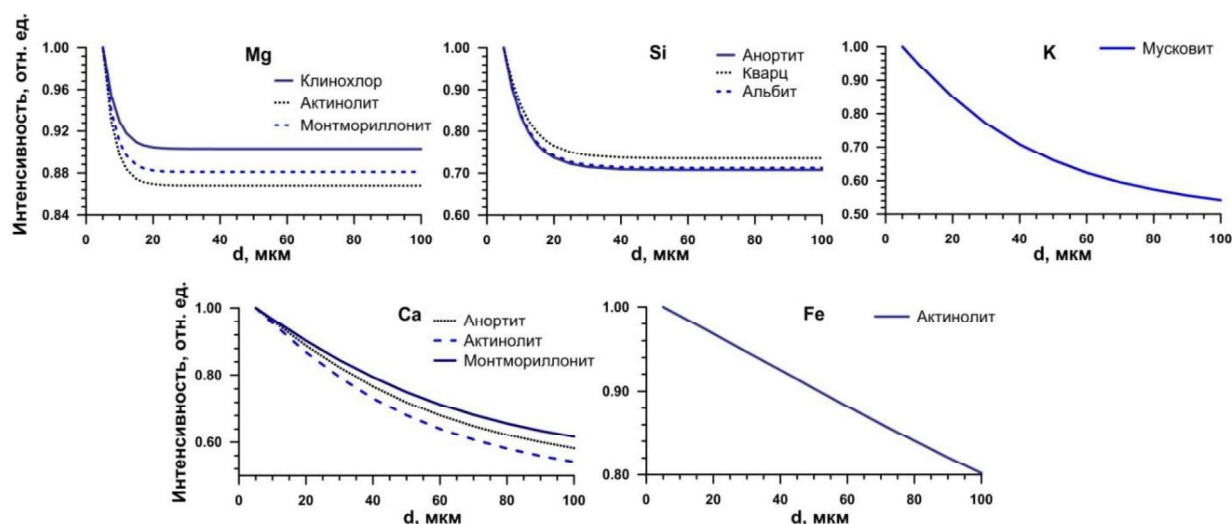


Рисунок 1.1.2 – Зависимость интенсивности флуоресценции от размера частиц минералов в смеси с целлюлозой в соотношении 1:1

В дополнение к теоретическим оценкам была проведена оценка влияния гранулометрического состава проб на этапе измельчения с помощью однофакторного дисперсионного анализа. Для исследования использовали пробы торфяных отложений поймы реки Енгарги, с диапазоном потерь при прокаливании от 6 до 66 %. Для оценки погрешности пробоподготовки образцов по схеме однофакторного дисперсионного анализа использовали десять однократно истертых в яшмовой ступке проб (средний размер частиц составлял 42–77 мкм, максимальный размер частиц достигал 300 мкм) и 10 проб, подвергнутых дополнительному истиранию в планетарной мельнице в течение 30 мин, что позволило уменьшить средний размер частиц порошковой пробы до 11–16 мкм (максимальный размер частиц не превышал 50 мкм). Из каждого образца однократно истертой и дополнительно истертой пробы приготовили по три излучателя, каждый из которых был измерен три раза. Такое планирование эксперимента позволило разложить суммарную дисперсию (коэффициент вариации V_{Σ}^2) эксперимента на составляющие:

$$V_{\Sigma}^2 = V_{\text{ПП}}^2 + V_B^2, \quad (1)$$

где V_B – коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость измерения интенсивности аналитической линии; $V_{\text{ПП}}$ – коэффициент вариации, характеризующий нестабильность физико-химических свойств излучателей.

На рисунке 1.1.3 приведено графическое представление результатов однофакторного дисперсионного анализа проб торфяных отложений и сопоставлены суммарные коэффициенты вариации для однократно и дополнительно истертых проб.

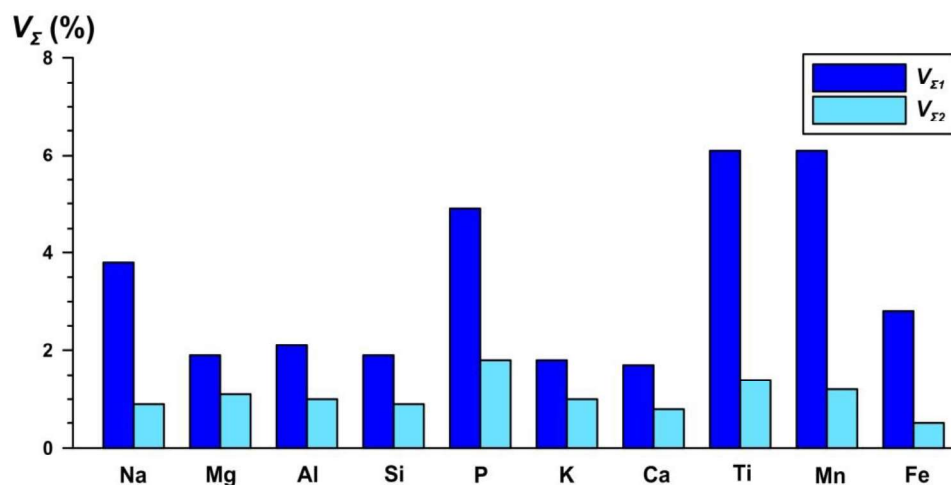


Рисунок 1.1.3 – Сравнение суммарных коэффициентов вариации для истертых в яшмовой ступке ($V_{\Sigma 1}$) и планетарной мельнице ($V_{\Sigma 2}$) проб торфяных отложений

Дополнительное истирание проб в планетарной мельнице позволяет существенно уменьшить коэффициент вариации, характеризующий погрешность пробоподготовки. При определении Na и Mn в дополнительно истертых пробах коэффициенты V_{III} оказались незначимы на фоне V_B . Несмотря на то, что измельчение проб не позволяет полностью устранить влияние гранулометрического состава одновременно для всех петрогенных элементов, следует проводить дополнительное истирание проб торфяных отложений до достижения среднего размера частиц менее 20 мкм.

Для оценки правильности результатов РФА использовали 15 проб торфяных отложений поймы реки Сенцы, ранее проанализированные методикой РФА с пробоподготовкой сплавлением и методиками атомной абсорбции, спектрофотометрии и атомно-эмиссионной пламенной фотометрии [8].

На рисунке 1.1.4 представлены распределения содержаний основных породообразующих оксидов по глубине разреза торфяных отложений поймы реки Сенцы, полученных с помощью разработанных способов РФА из сплавленных стеклянных дисков, прессованных таблеток и методик сравнения.

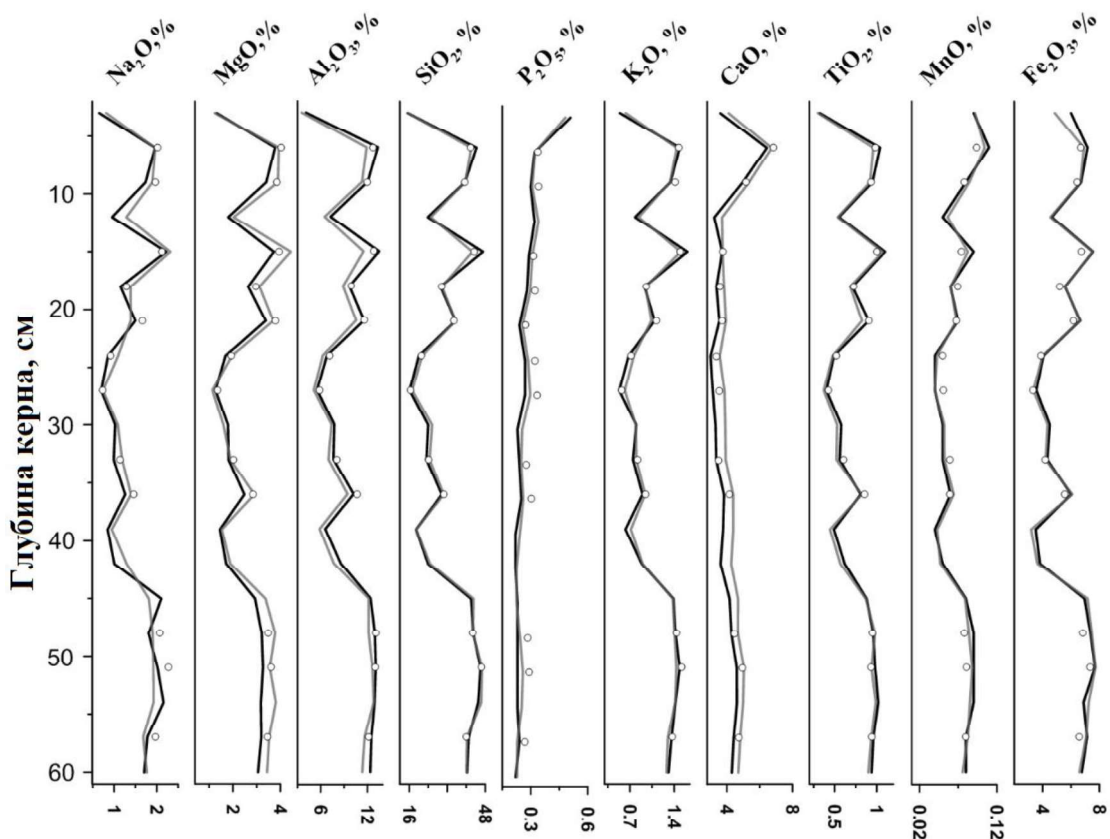


Рисунок 1.4 – Распределение содержаний основных породообразующих элементов по глубине разреза торфяных отложений по результатам РФА стеклянных дисков (серая линия), прессованных таблеток (черная линия) и методик сравнения (точки)

Погрешность определения главных компонентов (Si, Al, Ca, Fe) из порошковых материалов превышает в 2-3 раза погрешность определения из гомогенизированных сплавлением образцов, однако общие тенденции изменения содержаний близки для обоих способов пробоподготовки. Таким образом, способ пробоподготовки прессованием может быть использован для анализа изменений содержаний основных породообразующих элементов в образцах торфяных отложений, если вариации содержаний превышают погрешность их определения. Анализ гомогенизированных проб может служить в качестве способа сравнения для оценки правильности определения основных породообразующих оксидов из негомогенизированных порошков.

1.1.2 Разработка методики рентгенофлуоресцентного анализа озерных и континентальных железомарганцевых конкреций

Железомарганцевые конкреции являются важным источником металлов, таких как Fe, Mn, Ni, Cu и Co [9]. В отличие от океанических конкреций и корок озерные и континентальные железомарганцевые конкреции беднее промышленно важными металлами, однако относительно широко распространены в различных регионах континентальных пресноводных бассейнов и более доступны для добычи. Исследования конкреций, отобранных со дна озер, а также из месторождений железомарганцевых руд на берегах озер, позволяют оценить взаимосвязь процессов, происходящих на суше и в озере [10]. Конкреции озера Байкал представляют специальный интерес с геологической и палеоэкологической точек зрения [11, 12]. Озерные и континентальные конкреции имеют специфический элементный и минеральный состав, который существенно отличается от силикатных осадочных пород и океанических конкреций и корок [10]. Проблема отсутствия стандартных образцов озерных и континентальных железомарганцевых конкреций может быть решена при использовании методов, позволяющих минимизировать влияние минерального состава на точность результатов. Сплавление порошка с боратными флюсами при рентгенофлуоресцентном анализе с волновой дисперсией (РФА ВД) позволяет гомогенизировать образец, минимизировать влияние матричных эффектов и использовать для градуировки стандартные образцы горных пород различного состава [13]. Метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) обеспечивает количественный анализ методом внутреннего стандарта и может быть проведен без использования стандартных образцов [14], однако неоднородность вещества конкреций, эффекты размера частиц и другие матричные эффекты вносят погрешность в полученные результаты [15-19].

Цель данного исследования – рассмотрение возможностей и ограничений методов РФА ВД и РФА ПВО при определении элементного состава озерных и континентальных железомарганцевых конкреций.

Образцы были отобраны в Иркутской области в районах Большого Ушканьего острова, подводной возвышенности Мурунская банка и в бухте Безымянная озера Байкал в районе поселка Усть-Баргузин, а также из пластов коры выветривания Николаевского рудного месторождения. Стандартные образцы изверженных и осадочных пород, почв, железомарганцевых конкреций были использованы для построения градуировочных уравнений. Все образцы измельчали до среднего размера частиц менее 75 мкм и сушили при 105 °С для удаления гигроскопической влаги.

При исследовании методом РФА ВД для приготовления сплавленных дисков образцы прокаливали в муфельной печи при 950 °С в течение 4 часов, затем 0.5 г прокаленного образца смешивали с 7.5 г смеси метабората и тетрабората лития, добавляли 7 капель раствора LiBr с концентрацией 40 мг/мл. Смесь сплавляли в платиновом тигле в автоматической электропечи TheOX (Claisse, Канада) при температуре 1050 °С в течение 19 минут [20]. Кроме того, стандартные и исследуемые образцы были спрессованы в таблетки на подложке из борной кислоты. Измерения проводили с использованием спектрометра Pioneer (Bruker AXS, Германия) с рентгенооптической схемой по Соллеру. Для возбуждения флуоресцентного излучения используется рентгеновская трубка с родиевым анодом. Для коррекции матричных эффектов применили алгоритм программного обеспечения спектрометра SpectraPLUS, основанный на использовании способа полуэмпирических уравнений связи

Для исследований методом РФА ПВО порошок массой 0.020 мг помещали в полипропиленовую пробирку объемом 5 мл, добавляли 100 мкл стандартного раствора Ga (1 мг/мл) в качестве внутреннего стандарта и 5 мл раствора неионогенного поверхностно-активного вещества Triton X-100 (10 мг/мл). После перемешивания 10 мкл гомогенизированной смеси наносили пипеткой на кварцевую подложку и сушили при комнатной температуре. Измерения выполняли на спектрометре S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия), программа «SPECTRA 6» использовалась для обработки и расчетов рентгеновских спектров.

Для оценки точности определения элементов использовали величину R_i , рассчитанную как:

$$R_i = \frac{C_i}{C_{\text{атт}}} * 100\%, \quad (2)$$

где C_i – определенное содержание элемента, $C_{\text{атт}}$ – аттестованное содержание элемента в стандартном образце.

Для построения калибровочных кривых при определении породообразующих элементов (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe) методом РФА ВД стандартные образцы были приготовлены в виде сплавленных дисков и прессованных таблеток, образцы озерных и континентальных железомарганцевых конкреций были проанализированы с использованием полученных калибровочных уравнений, результаты были сопоставлены с результатами анализа контрольными аттестованными методиками (атомная-абсорбция, спектрофотометрия и пламенная фотометрия). Методика сплавления обеспечивает количественное определение основных породообразующих элементов с использованием

стандартных образцов различного состава, включая изверженные и осадочные породы, позволяя свести к минимуму минералогические и гранулометрические эффекты и обеспечивает лучшую точность определения элементов, содержащихся в основных минеральных фазах (Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn и Fe). Низкую точность при определении Р и Na можно объяснить относительно невысокой интенсивностью аналитических линий. В большинстве случаев погрешность не превышала 7 отн. %, однако для некоторых элементов (Na, Mg, K, Ca, Ti) при низких уровнях содержаний (менее 0.2 мас. %) погрешности превышали 10 отн. %, при этом абсолютные значения погрешностей не превышали 0.05 мас. %. Специфический минеральный и элементный состав образцов существенно ограничивает возможность количественного РФА ВД при подготовке образцов в виде прессованных таблеток, поскольку градуировочный набор стандартных образцов не полностью соответствует анализируемым образцам по элементному и минералогическому составу. Поэтому при анализе прессованных таблеток погрешности достигали 30 отн. %.

Измельчение геологических образцов до размера частиц менее 75 мкм является обычной практикой для рутинного рентгенофлуоресцентного анализа, однако приготовление суспензии из таких порошков может привести к значительным ошибкам при определении содержаний методом РФА ПВО. Для получения порошков с размером частиц менее 10 мкм применили мокрое измельчение в течение 20 мин при частоте 25 Гц в мельнице MM400 (Retch, Германия) с использованием шаров из оксида циркония малого диаметра (1 мм) и спирта, что позволило снизить погрешность пробоподготовки для РФА ПВО в 1.5-4 раза. На рисунке 1.1.5 показаны относительные стандартные отклонения (ОСО) между концентрациями для пяти независимых суспензий, приготовленных из образца континентальной железомарганцевой конкреции до и после мокрого измельчения.

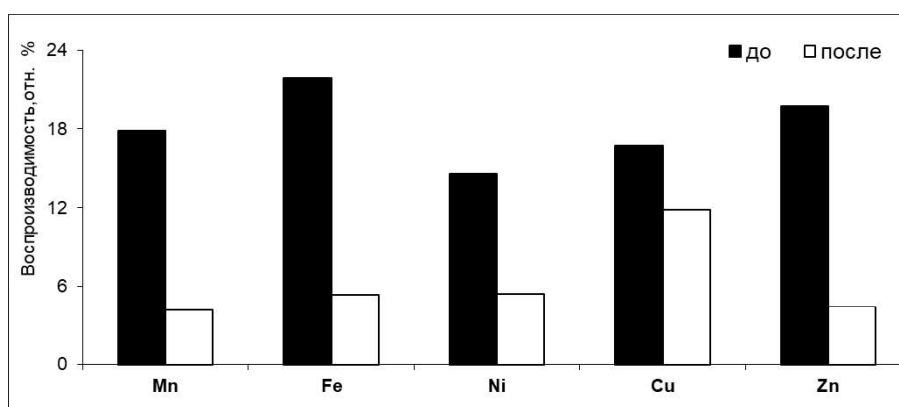


Рисунок 1.1.5 – Воспроизводимость результатов анализа образца континентальной железомарганцевой конкреции методом РФА ПВО до и после мокрого измельчения

При анализе измельченного порошка значения ОСО менее 10 % были достигнуты для K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, значения от 25 до 30 % – для V, Cr, Ba, As, Pb, что

связано с наложением аналитических линий. Для микроэлементов (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Ba и Pb) с уровнем концентрации выше предела количественного определения было проведено сравнительное исследование методов РФА ВД и РФА ПВО. Внешняя калибровка для РФА ВД проводилась с использованием стандартных образцов осадочных пород и почв. Следует отметить, что Zr не может быть определен количественно методом РФА ПВО, поскольку линия ZrK α находится в области излучения рентгеновской трубки MoK α . Кроме того, проблема определения Co методом РФА ПВО в образцах с высоким содержанием железа возникает из-за перекрытия линий CoK α и FeK β .

Погрешности анализа методами РФА ВД и РФА ПВО были оценены с помощью анализа двух стандартных образцов глин СДО-1 и СДО-9 с относительно высокой концентрацией Mn (до 1.5 мас. %). На рисунке 1.1.6 показана визуальная оценка расхождений между сертифицированными значениями и результатами анализа методами РФА ВД и РФА ПВО.

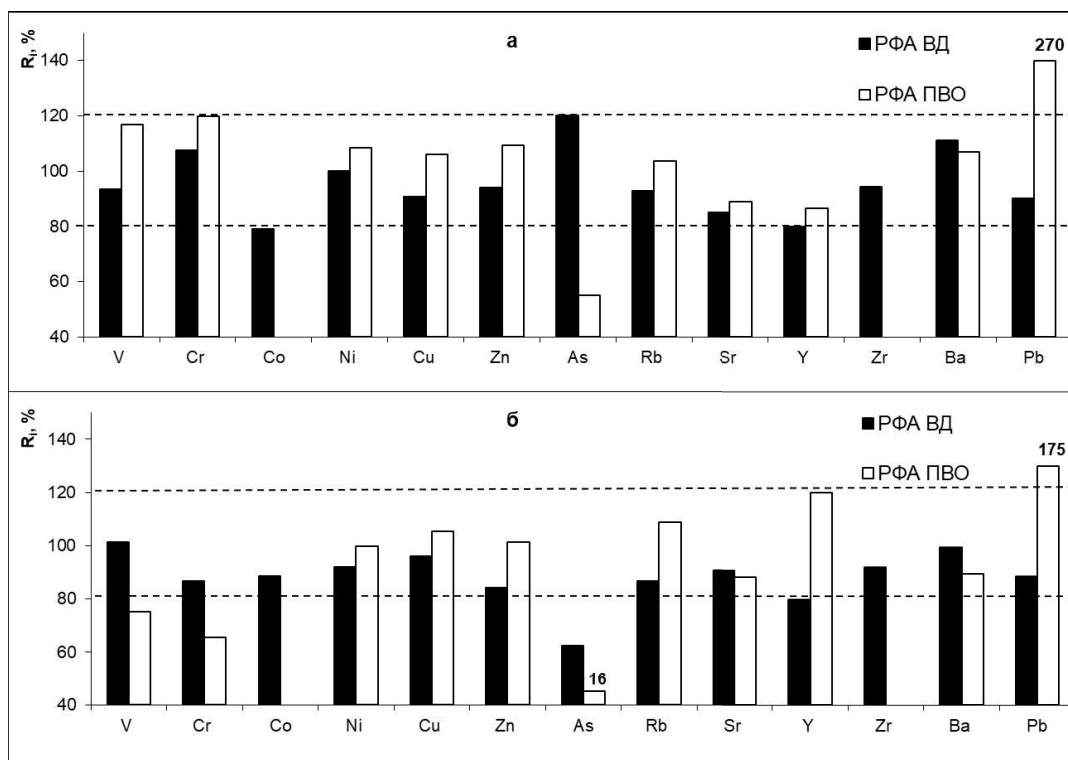


Рисунок 1.1.6 – Сравнение результатов анализа стандартных образцов СДО-1 (а) и СДО-9 (б) методиками РФА ВД и РФА ПВО. Указаны значения для метода РФА ПВО при определении Pb и As за пределами шкалы

Для метода РФА ПВО наблюдаются высокие погрешности для As и Pb из-за спектрального наложения линий AsK α и PbL α . Результаты определения Cr и V занижены в стандартном образце СДО-9, что можно объяснить спектральными наложениями (CrK α /VK β , VK α /TiK β), высокими уровнями мешающих элементов (V и Ti) и низкой воспроизводимостью. Кроме того, относительно высокое содержание Mn может привести к перекрытию низкоэнергетического хвоста линии MnK α с линией CrK α . Ошибки

измерения при определении низких уровней Pb и As ранее наблюдались для руд и океанических конкреций [19].

Предложенными методами проанализированы четыре пробы континентальных и озерных железомарганцевых конкреций и проведено сравнение полученных результатов между собой, а также с результатами анализа методикой масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Наблюдалась хорошая сходимость данных по всем элементам. Возможной причиной неудовлетворительных результатов анализа методом РФА ПВО для Cr является перекрытие спектральных линий Cr и Mn, вызванное высоким содержанием Mn в континентальных и озерных железомарганцевых конкрециях. Отмечены завышение значений Pb и низкая точность определения As методом РФА ПВО из-за наложений PbL α - и AsK α -линий и наличия в спектре суммарных пиков Fe и Mn. Завышение значений Rb, полученных методом РФА ПВО в некоторых образцах можно объяснить наличием суммарных пиков Fe в этой области спектра [19].

Наилучшие результаты (значение относительных погрешностей менее 30 % и абсолютных менее 30 мг/кг для всех методов) были получены для Cu, Ni и Zn, которые имеют относительно высокие уровни содержаний в анализируемых образцах. Результаты для Zr и Sr также удовлетворительные (абсолютное отклонение не превышает 50 мг/кг, а относительное – 30 %). Несмотря на спектральные наложения линий Ti и Fe, результаты РФА ВД для V, Co и Ba хорошо согласуются с данными масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, тогда как результаты РФА ПВО хуже из-за низкого разрешения и неточной деконволюции спектра. Высокий уровень концентрации As (более 400 мг/кг) был определен в одном образце методами РФА ПВО и РФА ВД, однако эти результаты можно рассматривать только как полуколичественные.

Несмотря на то, что метод РФА ПВО обычно применяется для определения микроэлементов, его также можно использовать для быстрой оценки некоторых основных породообразующих элементов в геологических объектах. Использование воздушного режима измерения, очень слабые выходы флуоресценции и эффекты поглощения в низкоэнергетическом диапазоне спектра ограничивают возможность определения некоторых породообразующих элементов (Na, Mg, Al, Si), но других основные породообразующие элементы могут быть оценены методом внутреннего стандарта. На рисунке 1.1.7 показаны значения R_i при определении K, Ca, Ti, Mn и Fe в стандартных образцах СДО-1 и СДО-9 с помощью предлагаемого метода РФА ПВО.

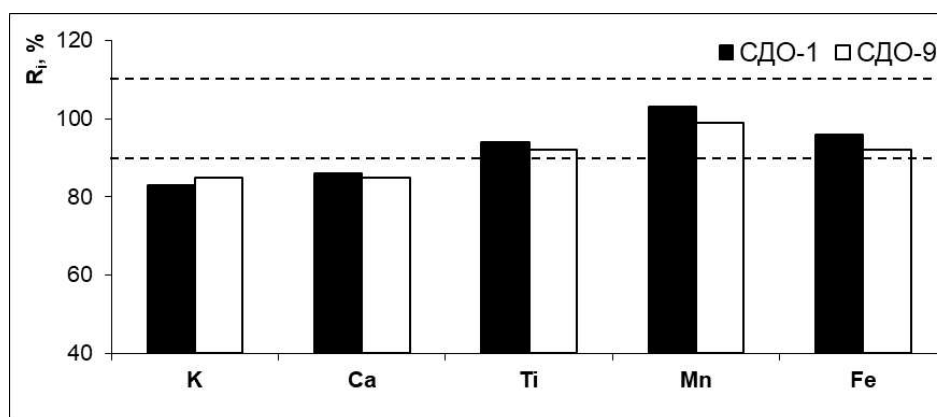


Рисунок 1.1.7 – Сопоставление данных методов РФА ВД и РФА ПВО при определении К, Са, Тi, Мn и Fe в стандартных образцах СДО-1 и СДО-9

Как видно из рисунка 1.1.7, для количественного определения Ti, Mn и Fe может быть применен метод РФА ПВО. Результаты определения Са и К неудовлетворительны, поэтому метод может применяться только для полуколичественного определения этих элементов с использованием метода внутреннего стандарта.

На основе проведенных исследований, предложенная комбинация методов может быть использована в качестве быстрого и простого аналитического инструмента для геологических и геохимических приложений.

1.1.3 Оценка содержания биогенного кремнезема в керне озерных донных отложений на основе данных рентгенофлуоресцентного элементного и рентгеноструктурного фазового методов анализа

Вариации содержания биогенного кремнезема (BioSi) в озерных отложениях отражают изменение окружающей среды в прошлом и широко используется в качестве индикатора в палеолимнологии [21-24]. Разработке и совершенствованию процедуры определения содержания BioSi в морских и озерных отложениях, основанной на разложении образцов в кислотах, посвящены ряд работ [25-29]. Коэффициент вариации, определенный в межлабораторном сравнении (30 лабораторий) в 1998 г. [30] составил 21 % отн. при уровне содержания BioSi (как SiO₂) 44 %. Совершенствование аналитических процедур позволило уменьшить погрешность определения в несколько раз (до 2.4 % отн.) [28]. Кроме «мокрой химии» были предложены процедуры, основанные на методе инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКФС) [31, 32] и методе рентгеновской дифракции (РСА) [33]. Метод РСА [33] не получил распространения, поскольку озерные отложения часто содержат органическую составляющую, содержащую остатки (частицы) водных и наземных растений, дифракционная картина от вещества которых похожа на дифракционную картину от BioSi (рисунок 1.1.8). Это обстоятельство ограничивает возможность правильной идентификации аморфной фазы BioSi из данных дифракционной картины.

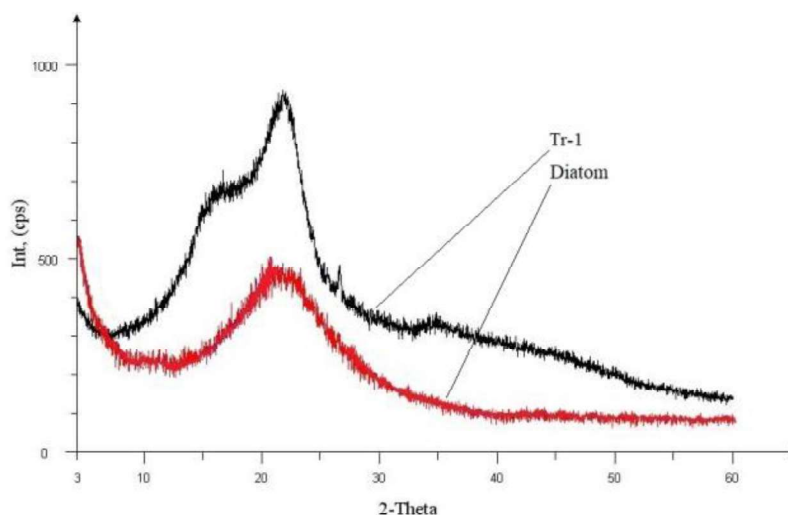


Рисунок 1.1.8 – Дифракционная картина рассеяния образца диатомовых створок (Diatom) и ГСО 8922-2007 Тр-1 травосмеси (Т-1)

Метод РСА, однако, широко используется для определения кристаллических минеральных фаз при палеоэкологических и палеоклиматических реконструкциях [34-36]. Погрешность РСА при определении минералов, в том числе кварца, представляющего интерес в настоящей работе, составляет 15-30 % отн. при уровне содержания 10-50 % [37].

Для определения содержания элементов в озерных осадках при палеоклиматических исследованиях получил распространение метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [8, 38]. Погрешность рентгенофлуоресцентного определения основных породообразующих оксидов элементов, как правило, составляет 1-5% отн., что в несколько раз меньше погрешности метода РСА. Очевидно, что элементный состав накладывает некоторые ограничения на возможный минеральный состав. Предложен способ оценки содержания аморфной фазы BioSi в силикатных озерных донных отложениях на основе поиска ограничений на вариации содержания стехиометрических минералов, в том числе и фазы SiO₂, при условии соблюдения баланса минерального состава, определенного методом РСА и содержания элементов в пробе, определенных с помощью метода РФА.

В качестве объекта исследования выбраны образцы донных отложений высокогорного озера Хикушка, расположенного в горах Восточного Саяна (Восточная Сибирь, Россия). Керн длиной 123 см отобран с глубины 30 м, возраст отложений в керне, определенный методом радиоуглеродного анализа, составляет 14600 лет. Керн был разрезан с шагом в 1 см. Образцы осадков каждого сантиметра керна были распределены среди различных методов анализа (элементный и минеральный (фазовый) анализ, палинологический, анализ изотопов углерода, кислорода, органического вещества, определение биогенного кремнезема, и некоторые др.). По причине дефицита материала отдельных проб керна были отобраны 10 объединённых проб достаточной для изучения в настоящей работе массы, распределённых по глубине керна (1-10 см, 11-25 см и т.д.). Приблизительно 150 мг образца было использовано для РФА, 1.5-2 г для РСА анализа, приблизительно 300 мг пробы для определения потерь при прокаливании (ППП) при температурах 600 °С и 950 °С. Для определения BioSi было использовано 300 мг.

Определение содержания BioSi проводили с помощью широко используемой методики Мертлока и Фролиха [25]. Для оценки погрешности определения были проанализированы образцы простых смесей, содержащие 10 % образца диатомовых створок и смесь, содержащая 80 % полевого шпата и 20 % диатомовых створок. Образец порошка диатомовых створок предоставлен Калмычковым Г.В. [39]. Обнаруженное содержание BioSi в смесях составило 11 ± 0.5 % и в образце смеси с полевым шпатом 20.3 ± 1.8 % . Величина погрешности (приведена после знака \pm) может быть принята как удовлетворительная в сравнении с данными [28, 30].

Определение основных породообразующих элементов проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией S8 Tiger (Bruker, AXS). Детали методики измерения, подготовки проб и калибровки приведены в работе [8].

Определение минерального состава проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия). Дифрактометр оснащен рентгеновской трубкой с Cu-анодом. Напряжение и ток рентгеновской трубки: 40 кВ, 40 мА. Измерения проводили в диапазоне дифракционных углов 2θ от 3° до 80° с шагом сканирования 0.02° и вращением образца со скоростью 15 об/мин. Образцы для измерения готовили насыпкой и выравниваем порошка в кювете. Количественный фазовый анализ выполняли методом Ритвельда с помощью программы TOPAS 4 пакета DIFFRACplus с базой данных порошковой дифрактометрии PDF-2.

Задача определения содержания минералов по известному элементному составу в общем случае не может быть решена из-за неизвестного переменного состава ряда минералов, наличия изоморфных примесей элементов, а также когда число идентифицированных минералов превышает число элементов с известным содержанием. Однако можно определить минимум (или максимум) содержания минерала (компонента, M_j) определенного заданного состава или суммы нескольких компонентов $\sum M_j$ при условии соблюдения баланса элементного и минерального состава, которое может быть представлено в следующем виде:

$$[W_{ij}] \cdot [M_j] = [C_i], \quad (3)$$

где W_{ij} – матрица содержания i -того компонента (оксида элемента для силикатной матрицы) в j -том минерале, M_j – содержания минералов в образце, C_i – содержания компонентов (оксидов элементов) в образце.

Для поиска экстремума использовали симплекс-метод, реализованный в процедуре «Поиск решения» программного обеспечения MS Excel. Авторы [40] применили симплекс-метод для уточнения соотношения между элементным и минеральным составом озерных отложений.

На рисунке 1.1.9 приведена картина дифракции одного из образцов донных осадков оз. Хикушка. Идентифицированные минералы и их стехиометрические формулы приведены в таблице 1.1.1. Клинохлор и амфибол были представлены в виде двух крайних членов – стехиометрических минералов, содержащих магний ($Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$ $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$) или железо ($Fe_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$ и $Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$). И таким образом матрица составов $[W_{ij}]$ может быть представлена в виде 10 столбцов, соответствующих минеральным компонентам, и 8 строк, соответствующих оксидам породообразующих элементов.

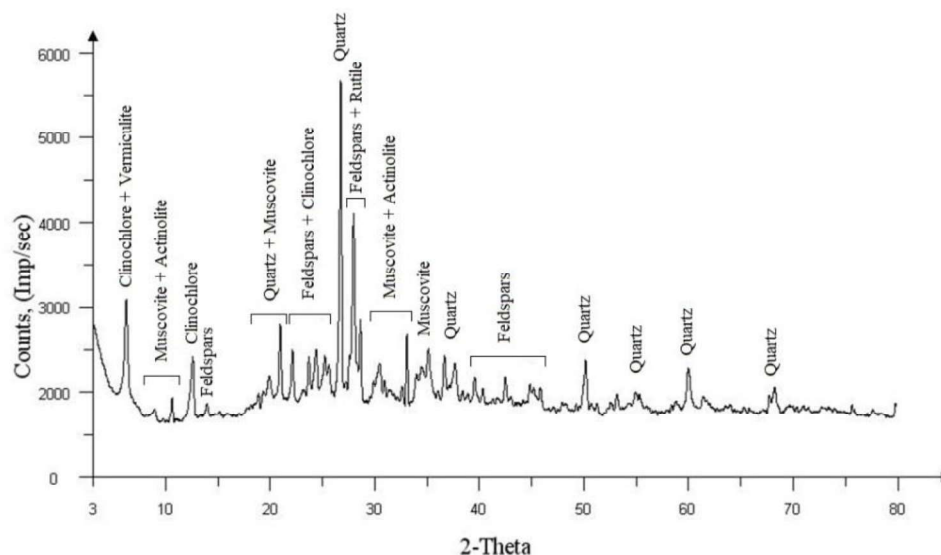


Рисунок 1.1.9 – Дифрактограмма образца донных отложений оз. Хикушка

Таблица 1.1.1 – Минеральные фазы, идентифицированные в образцах донных отложений и их химические формулы

Минерал	Химическая формула
Кварц	SiO_2
Ортоклаз	KAlSi_3O_8
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Клинохлор	$(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Мусковит	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Амфибол	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}^{++})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Рутил	TiO_2

На рисунке 1.1.10 приведена зависимость содержания BioSi, определенного методом «мокрой химии» и рассчитанных величин максимума (max BioSi) или минимума (min BioSi) от номера пробы. 10-я проба соответствует диапазону глубины керна 111-123 см и диапазону возраста приблизительно 13200-14600 лет назад. На рисунке 1.1.10 видно общее удовлетворительное согласие между данными «мокрой химии» и расчетами с помощью предлагаемого способа. Пробы 1-8 соответствуют межледниковому периоду Голоцена, где и наблюдается повышенное содержание BioSi, обусловленное биопродуктивностью озера. Пробы 9 и 10 соответствуют ледниковому периоду и содержание BioSi находится на очень низком уровне или практически вблизи нуля в пределах погрешности определения.

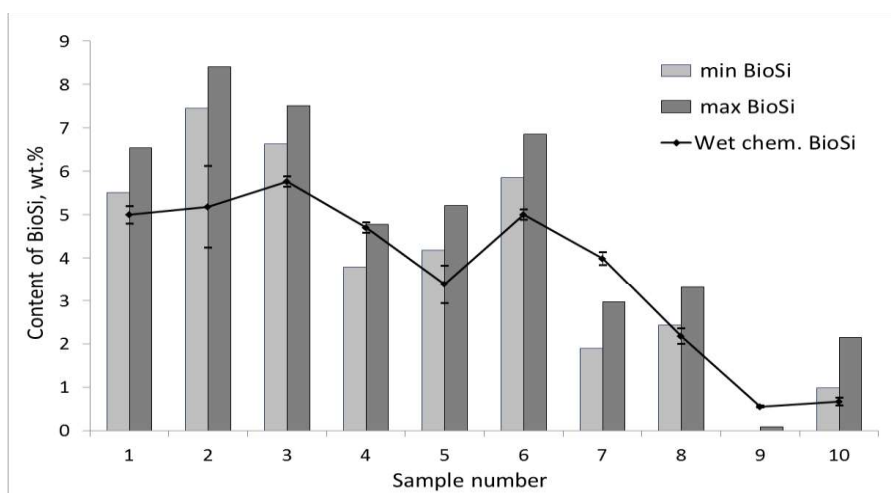


Рисунок 1.1.10 – Зависимость содержания BioSi, определенных с помощью «мокрой химии» и рассчитанные значения максимальных (max) и минимальных (min) содержаний

Таким образом, предложен способ оценки содержания биогенного кремнезема в озерных силикатных отложениях, основанный на данных о содержании петрогенных элементов, определенных методом РФА, и содержании кварца, определенного методом рентгеновской порошковой дифракции. Оба эти метода широко используются при изучении кернов донных отложений озер. Предлагаемый способ использует симплекс-метод поиска экстремумов содержания оксида кремния при условии соблюдения баланса элементного и минерального составов и позволяет оценить возможный диапазон содержания аморфной фазы BioSi.

1.2 Рентгеноструктурный анализ. Исследования кристаллохимических особенностей и высокотемпературного поведения минерала калий-гастингсита (группа амфибола) с помощью метода рентгеновской дифрактометрии

Задачей исследования являлось выявление механизмов теплового расширения и структурной эволюции минералов при высокой температуре.

Амфиболы – важная надгруппа породообразующих минералов, которые кристаллизуются практически при любых условиях и обладают необычно высокой химической изменчивостью. Они играют значительную роль в ряде метасоматических и метаморфических процессов. Химическое разнообразие проистекает из особенностей их кристаллической структуры, которая может включать в себя широкий спектр элементов. В связи с их важностью проводится ряд минералогических и спектроскопических исследований и изучение их поведения при высоких температурах для описания кристаллохимических и оптических свойств, термоупругого поведения и механизмов деформации амфиболов.

Образец скарна, содержащий калий-гастингсит, использованный для данного исследования, был найден на Кедровом участке, расположенном в 10 км к северо-востоку от городского поселения Витимское выше по течению реки Малая Северная (Мамско-Чуйский район, Иркутская область). Образец скарна был отобран в зоне контактно-метасоматического воздействия палеозойских гранитоидов (конкудеро-мамаканский и мамский комплексы) на вмещающие толщи (мраморизованные известняки и сланцы согдиондонской свиты (PR3sg)).

Рентгеноструктурный анализ выбранного монокристалла был проведен на автоматическом дифрактометре Bruker AXS D8 VENTURE (Bruker AXS, Берлин, Германия) с использованием MoK α излучения при комнатной температуре. Рабочие условия: 50 кВ и 1 мА, расстояние от кристалла до детектора 40 мм. Дифрактометр установлен в Байкальском аналитическом ЦКП ИрИХ СО РАН.

Химический состав и заселенности структурных позиций минерала были определены сочетанием методов уточнения кристаллической структуры на монокристалле, электронно-зондового микроанализа и рентгенофлуоресцентного анализа (соотношение Fe³⁺ / Fe²⁺).

Данные высокотемпературной порошковой дифракции рентгеновских лучей исследуемого образца были получены на воздухе с помощью порошкового дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Bruker AXS, Берлин, Германия) с геометрией Брэгга-Брентано (излучение Cu-K α , 40 кВ, 40 Гц). Ма), оснащенного нагревательной камерой НТК16. Дифрактограммы были сняты в диапазоне углов 2 θ между 7° и 65° с размером шага 2 θ —

0,02 ° и скоростью 1 сек/шаг. Температурный шаг скорости ступенчатого нагрева и охлаждения составлял 25 °С/мин с дискретными ступенями – 50 °С до 750 °С и 100 °С до 30 °С. Структурная модель калий-гастингсита, полученная методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа, была взята за основу для уточнения параметров элементарной ячейки, выполненного с помощью программного пакета TOPAS 4.2 (Bruker AXS, Берлин, Германия) [41]. Коэффициенты тензора теплового расширения и ориентация главных осей тензора теплового расширения относительно кристаллографических осей определялись с помощью программы TEV [42].

Исходные параметры элементарной ячейки изучаемого калий-гастингсита, полученные при уточнении порошковых данных, следующие: $a = 9.975(2) \text{ \AA}$, $b = 18.282(5) \text{ \AA}$, $c = 5.364(2) \text{ \AA}$, $\beta = 104.97(3)^\circ$ и $V = 944.9(4) \text{ \AA}^3$ (при 30 °С), и близки к значениям, полученным с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

В исследованном диапазоне температур (30–750 °С) не наблюдалось никаких свидетельств фазового перехода, и все дифракционные картины были успешно проиндексированы в пространственной группе $C2/m$. Изменение объема элементарной ячейки в зависимости от температуры показано на рисунке 1.2.1, изменение параметров элементарной ячейки показано на рисунке 1.2.2.

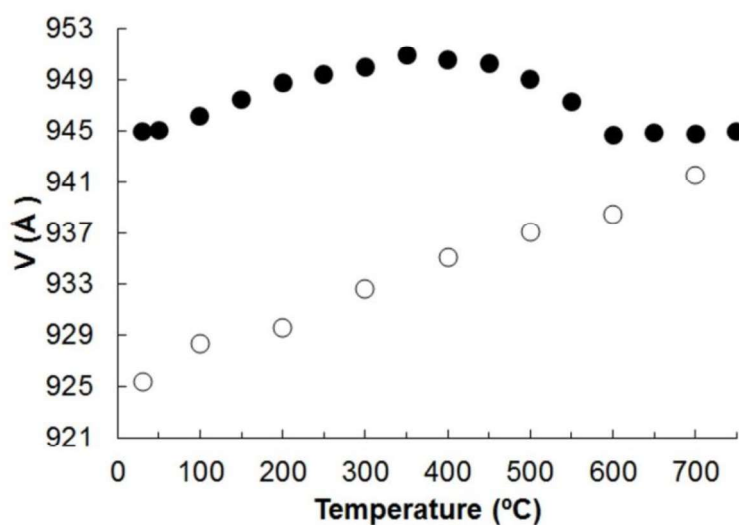


Рисунок 1.2.1 – Объем элементарной ячейки калий-гастингсита в зависимости от температуры. Обозначения: сплошные – для эксперимента при нагревании; пустые – для эксперимента при охлаждении. Расчетные стандартные отклонения меньше размера используемого символа

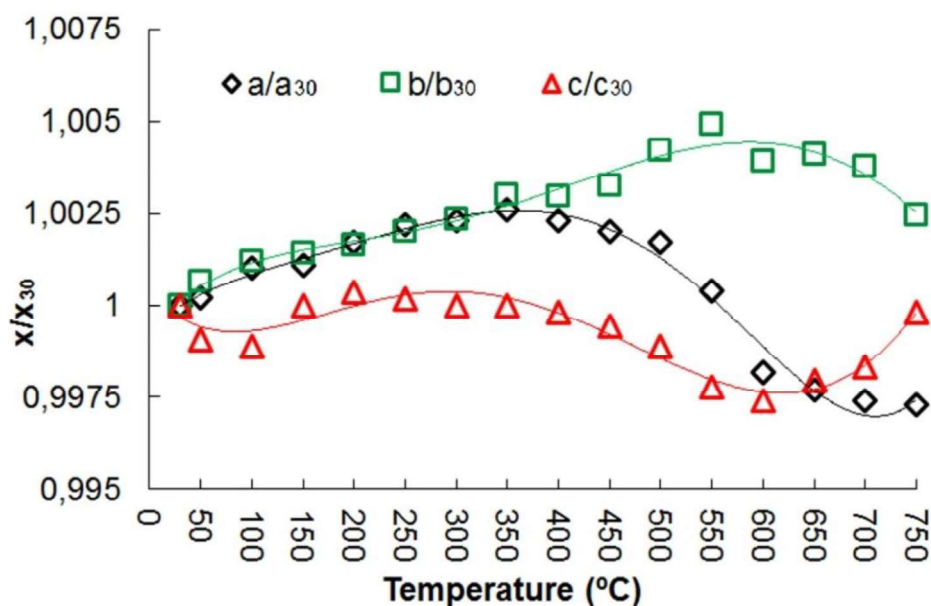


Рисунок 1.2.2 – Нормированные параметры элементарной ячейки калий-гастингсита в зависимости от температуры. Условные обозначения: a/a₃₀ - черные ромбы; b/b₃₀ - зеленые квадраты; c/c₃₀ - красные треугольники. Для линий тренда использовалась аппроксимация полиномами пятого порядка

Тепловое расширение калий-гастингсита является анизотропным (графическое представление теплового расширения калий-гастингсита показано на рисунках 1.2.3-1.2.5). При T=100–300 °C минерал демонстрирует положительное расширение во всех направлениях (рисунок 1.2.3) (коэффициенты теплового расширения равны $\alpha_a : \alpha_b : \alpha_c (10^{-6}) = 2.34 : 9.26 : 1.15$ при 100 °C и $-0.75 : 7.11 : 5.58$ при 300 °C), тогда как сжатие в направлении [101] происходит при T = 350 °C (рисунок 1.2.4). Коэффициенты теплового расширения равны $\alpha_a : \alpha_b : \alpha_c (10^{-6}) = -9.41 : 8.71 : 2.32$ при 350 °C. В диапазоне температур 400–600 °C калий-гастингсит проявляет сильное отрицательное тепловое расширение (рисунок 1.2.5). Коэффициенты теплового расширения равны $\alpha_a : \alpha_b : \alpha_c (10^{-6}) = -18.06 : 9.59 : -1.09$ при 400 °C и $-26.15 : -1.52 : 2.22$ при 600 °C. Начиная с 600 °C, минерал вновь предпочтительно расширяется по [001] и сжимается по [110] без изменения объема элементарной ячейки (рисунок 1.2.1). Коэффициенты теплового расширения: $\alpha_a : \alpha_b : \alpha_c (10^{-6}) = -20.86 : -8.33 : -10.56$ при 650 °C и $23.77 : -25.06 : 42.08$ при 750 °C.

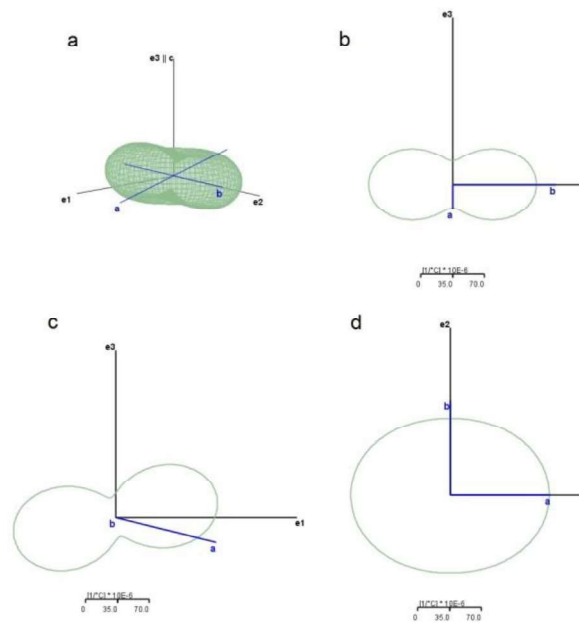


Рисунок 1.2.3 – Графическое изображение тензора теплового расширения калий-гастингита при 100 °С: а) трехмерный вид; б) сечение $e_2 - e_3$; в) сечение $e_1 - e_3$; г) сечение $e_1 - e_2$. Зеленый и красный цвета представляют направления положительного и отрицательного расширения соответственно

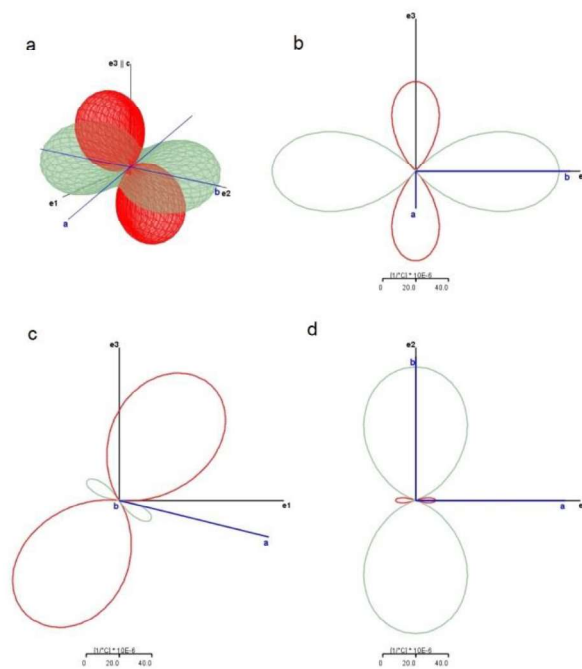


Рисунок 1.2.4 – Графическое изображение тензора теплового расширения калий-гастингита при 350 °С: а) трехмерный вид; б) $e_2 - e_3$ сечение; в) сечение $e_1 - e_3$; г) сечение $e_1 - e_2$. Зеленый и красный цвета представляют направления положительного и отрицательного расширения соответственно

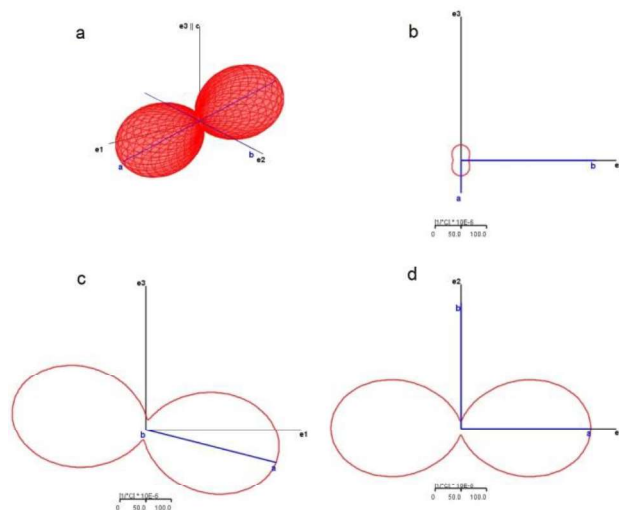


Рисунок 1.2.5 – Графическое изображение тензора теплового расширения калий-гастингсита при 600 °С: а) трехмерный вид; б) e_2 - сечение e_3 ; в) сечение e_1 - e_3 ; г) сечение e_1 - e_2 . Зеленый и красный цвета представляют направления положительного и отрицательного расширения соответственно

В диапазоне 30–350 °С образец калий-гастингсита показывает положительное и линейное расширение с небольшим сжатием параметра c и угла β . Принимая во внимание результаты предыдущих исследований моноклинных Fe^{2+} - и Fe^{3+} - содержащих амфиболов [43, 44], был сделан вывод, что в интервале температур 400–600 °С, происходит окисление Fe, при этом объем элементарной ячейки уменьшается. При нагревании исследуемого калий-гастингсита Fe^{2+} в позиции M1 окисляется до Fe^{3+} , при этом H_2 выделяется из позиции O3, общей для двух октаэдров M1 и одного M3 (рисунок 1.2.6).

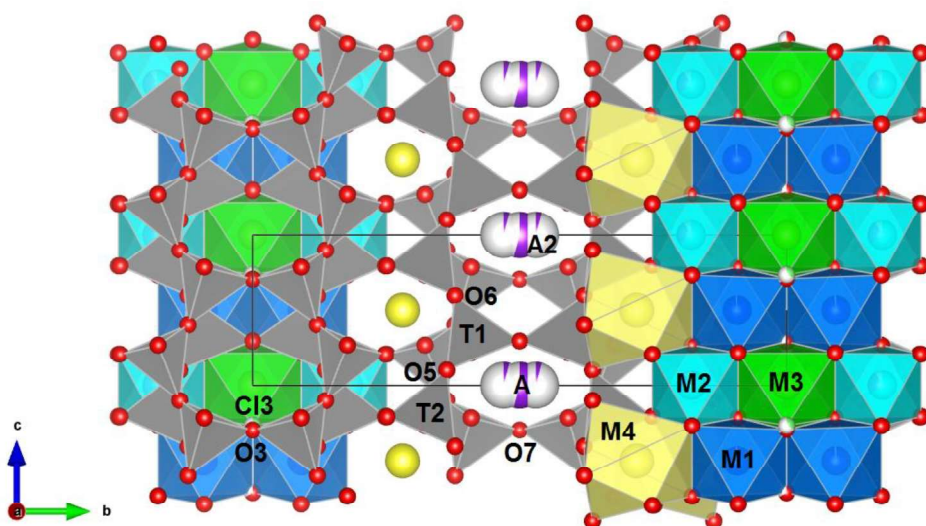


Рисунок 1.2.6 – Кристаллическая структура калий-гастингсита, спроецированная перпендикулярно оси a . Атомы кислорода обозначены красным цветом. Si-тетраэдры и смешанные Si-Al-тетраэдры – серого цвета. M1 – синий, M2 – голубой, M3 – зеленые октаэдры, M4 – желтые полиэдры. Позиции A и A2 обозначены сиреневыми сферами. Позиции C13 выделены светло-зеленым цветом. Частично белая окраска сфер указывает на вакансию

Параметр a очень чувствителен к тепловому расширению, за ним следует параметр b (рисунок 1.2.2). Более того, a -параметр наиболее чувствителен к депротонированию. Можно отметить, что процесс теплового расширения завершается примерно при 350 °С, после чего начинается процесс сжатия a и c параметров элементарной ячейки. После прохождения температуры 600 °С c снова увеличивается.

Наконец, значения параметров ячейки, уточненные при комнатной температуре после охлаждения образца, не совпадают с полученными до прямого эксперимента, что указывает на то, что процессы, происходящие в калий-гастингсита во время НТ-экспериментов, являются необратимыми. Данные высокотемпературного эксперимента обнаруживают уменьшение объема ячейки в фазе охлаждения примерно на 2 % по сравнению с начальным.

Изучение парагенетических взаимоотношений минералов позволили предположить, что они образовались на поздней гидросиликатной стадии образования скарнов, протекающей при температурах ~ 500–400 °С [45-48]. На минеральные ассоциации ранней стадии накладываются гидротермальные парагенезисы. Таким образом, на завершающей гидротермальной стадии (температура ~ 400–150 °С) скарн претерпел изменения. Однако необратимое депротонирование и окисление железа и, как следствие, изменение цвета, которое происходит при нагревании калий-гастингсита свыше 400 °С, указывают на то, что после гидросиликатной и конечной гидротермальных стадий образования скарна порода не претерпела преобразований под воздействием температур выше указанного диапазона.

1.3 Электронно-зондовый микроанализ и сканирующая электронная микроскопия. Разработка методики РСМА породообразующих и редкометалльных минералов гранитов, пегматитов и метасоматитов Прибайкалья и Монголии

Получение новых данных о видовом составе, типохимизме редкометалльных минералов гранитов, пегматитов и метасоматитов, установление их принадлежности к различным минералого-геохимическим типам и изучение процессов, приводящих к концентрированию редкометалльной минерализации невозможно без применения локальных методов исследования вещества. В этой связи, исследование и количественная оценка изменений фазового и химического состава данных исследуемых объектов и включений в них мелких аксессуарий редкометалльных минералов на микронном и субмикронном уровне важно, как для понимания минералого-геохимических процессов, так и для исследования особенностей их эволюции в целом. Перспективными для решения подобных задач являются методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА). Основные трудности, возникающие при изучении таких объектов, связаны с наложением

аналитических линий определяемых элементов, малыми размерами фазовых включений минералов и отсутствием образцов сравнения адекватного состава. Целью настоящей работы явилась разработка методики РСМА и изучение на ее основе породообразующих и редкометалльных акцессорных минералов гранитов, пегматитов и метасоматитов Прибайкалья и Монголии.

Для проведения исследований методами СЭМ и РСМА образцы гранитов, пегматитов и метасоматитов готовили в виде запрессовок в эпоксидной смоле и прозрачных шлифов. Полировали послойно с помощью абразивных материалов до достижения удовлетворительной поверхности, требуемой для анализа [49-52]. Для обеспечения электропроводности исследуемых образцов, на их поверхность наносили пленку углерода толщиной 20-30 нм методом напыления в вакууме [52] с помощью вакуумной установки Q150R ES производства Quorum Technologies.

Исследования выполнены на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMN (Tescan, Чехия) и рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (Jeol Ltd, Япония). В режиме сканирующего электронного микроскопа во вторичных (SE) и в обратно рассеянных электронах (BSE) изучены поверхность исследуемых объектов, фазовое распределение материала по основной матрице образцов, размеры и форма выделяющихся минеральных фаз. Идентификация элементного состава минеральных фаз была проведена с помощью системы микроанализа AztecLive Advanced Ultim Max 40 с безазотным энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) (Oxford Instruments Analytical Ltd., Англия) при ускоряющем напряжении 20 кВ, поглощенном токе 1.6 нА, диаметре пучка 33 нм. Спектры обработаны с помощью программного обеспечения аналитического комплекса Aztec. Количественный анализ химического состава породообразующих минералов и редкометалльных акцессорий гранитов, пегматитов и метасоматитов был выполнен на микроанализаторе с помощью волновых дисперсионных спектрометров. Для выбора оптимальных условий регистрации аналитического сигнала согласно рекомендациям [53, 54] предварительно на образцах исследуемых минералов были изучены зависимости относительных интенсивностей определяемых элементов от времени воздействия электронного пучка на образец, полученные при разных напряжениях, токах зонда и диаметрах зонда. Условия анализа выбраны с учетом свойств изучаемого материала: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр зонда варьировали от 1 до 10 мкм, учитывая размер исследуемых объектов, время измерения составляло 10 с.

Расчет поправочных факторов на матричные эффекты и содержания определяемых элементов выполнен методом ZAF-коррекции по программе количественного анализа программного обеспечения микроанализатора Superprobe JXA-8200. В качестве образцов

сравнения использовали массивные плоско полированные образцы чистых металлов, оксидов и минералов известного состава, близких по содержанию к исследуемым объектам. Серьезной проблемой при анализе редкометалльных минералов является наложение аналитических линий. Наложение аналитических линий учтено с помощью коэффициентов наложения, экспериментально определенных на образцах известного состава и рассчитанных на 1 % содержания налагающегося компонента [53].

Метрологические характеристики методики оценены на образцах сравнения известного состава, аттестованных в ИГМ СО РАН (Новосибирск). Сопоставление результатов определения содержаний с аттестованными значениями показало, что предложенная методика РСМА по воспроизводимости и правильности удовлетворяет требованиям, предъявляемым ко 2-й категории качества количественных определений [55, 56] и 2-ой категории, принятой в Международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) [57].

Результаты исследования редкометалльных гранитов и метасоматитов Монголии (массив Бага-Газрын) по разработанной методике РСМА показали, что в полированных шлифах из разных типов пород многофазного массива, проанализированных на микроанализаторе Superprobe JXA-8200, во всех разновидностях пород обнаружены включения и минеральные фазы, размером от 10-25 до 300-600 мкм, зерен гематита, флюорита, мусковита, биотита, циркона. Минералы-концентраты редких земель и Y представлены флюоритом, ксенотимом, монацитом. Флюорит характеризуется геохимическими различиями: из гранитов ранней и поздней фаз он содержит от 2.06 до 3.39 % Y, в цвиттерах от 0.1 до 1.83 %, в микроклинитах содержание Y во флюорите ниже предела обнаружения. Составы монацитов из разных типов пород имеют примеси до 0.5 % Fe, W, Sn, Si, Y. Циркон цвиттеров отличается от циркона биотитовых гранитов и микроклинитов повышенным содержанием U = 0.70-1.25 % и имеет сложное зональное строение. Цирконы из всех типов пород имеют примеси Th, Fe, Ti, Ca, F, а содержание Y до 0.53 % в гранитах, до 0.87 % в центральной зоне цвиттера, 0.58 % в микроклинитах. Биотиты в отдельных типах пород различаются незначительно и содержат примеси Zr, Th, Y. На Рисунках 1.3.1-1.3.4 в качестве примера приведены растровые изображения в обратно рассеянных электронах минеральных фаз и включений, определенных в исследуемом массиве.

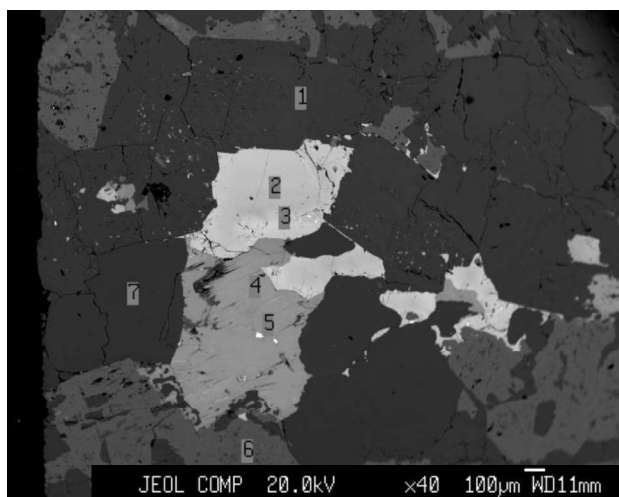


Рисунок 1.3.1 – Бiotитовые граниты главной фазы. Образец 1014, область 1. Примечание. 1 – плагиоклаз; 2-3 – флюорит; 4 – биотит; 5 – монацит; 6 – калиевый полевой шпат; 7 – кварц

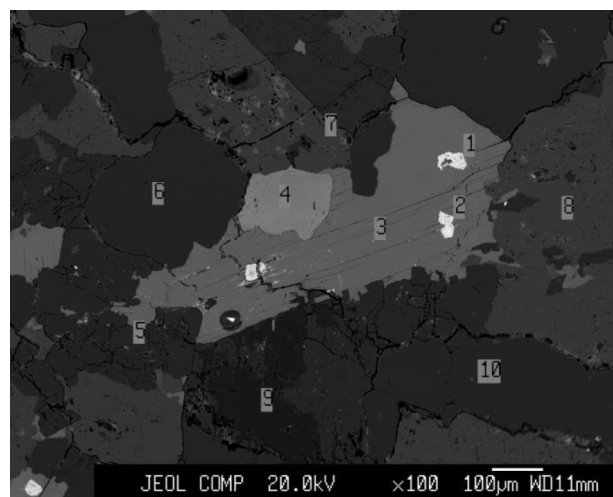


Рисунок 1.3.2 – Лейкограниты поздней фазы. Образец 957, область 1. Примечание. 1-2 – циркон; 3 – биотит; 4 – флюорит; 5 – альбит; 6 – кварц; 7-8 – калиевый полевой шпат; 9 – каолинит; 10 – кварц

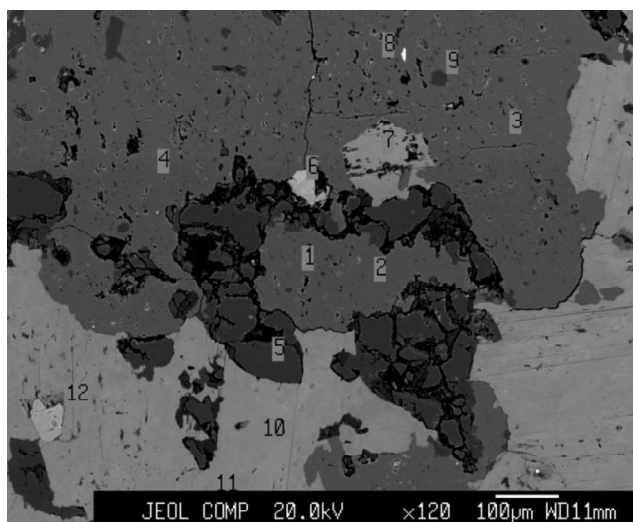


Рисунок 1.3.3 – Микроклины. Образец 1016, область 2. Примечание. 1-4 – калиевый полевой шпат; 5 – альбит; 6 – флюорит; 7 – биотит; 8 – гоенит; 9 – кварц; 10-11 – биотит; 12 – флюорит

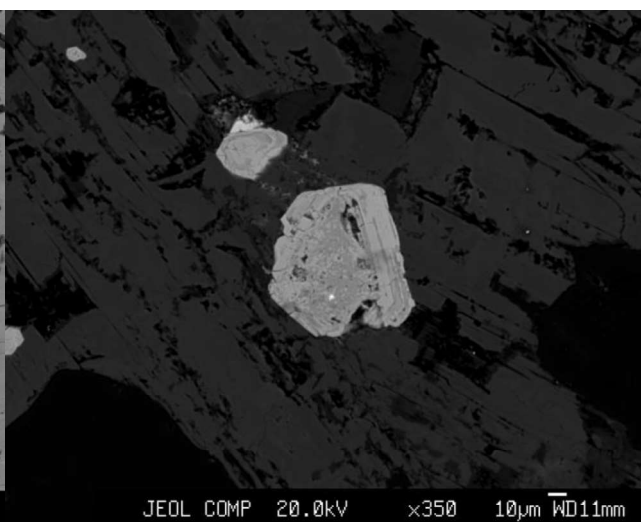


Рисунок 1.3.4 – Микроклины. Образец 1015, область 4. Примечание. Зерна цирконов

Данные РСМА о фазовом и элементном составе породообразующих и акцессорных минералов из редкометалльных гранитов и метасоматитов массива Бага-Газрын, позволили дополнить информацию о минералого-геохимических особенностях различных вещественных типов гранитоидов, относящихся к редкометалльным и нерудоносным образованиям, закономерностях распределения минеральных акцессорных фаз, геохимической эволюции, а также P-T условий их образования.

БЛОК 2 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛОВОГО, ЭЛЕМЕНТНОГО И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА МЕТОДОМ МС-ИСП

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой является одним из широко используемых методов определения элементного и изотопного состава сложных природных органоминеральных веществ (горные породы, рыхлые и донные отложения, золы углей уноса, руды, почвы, биота и т.д.). Методики МС-ИСП предусматривают химическую пробоподготовку для перевода в раствор твёрдых образцов. Для повышения экспрессности, производительности и экономичности МС-ИСП используют микроволновое разложение проб. Благодаря этому сегодня микроволновая подготовка стала актуальна для анализа геологических и экологических объектов, имеющих сложный многокомпонентный состав и требующих выполнения большого числа операций для их подготовки.

Цель работы заключалась в усовершенствовании химической пробоподготовки образцов с высоким содержанием алюмосиликатных фаз и органической составляющей с помощью системы микроволнового разложения образцов туннельного типа MultiVIEW (SCP SCIENCE, Канада) для определения элементного анализа методом МС-ИСП.

Объектами исследования для разработки рациональной схемы микроволновой пробоподготовки были выбраны стандартные образцы пелагических осадочных отложений, растительного и животного происхождения, аттестованные на разное количество элементов (Россия и Канада): СДО-2 ГСО 5369-90 (ил вулcano-терригенный океанический), СДО-9 ГСО 5372-90 (глина красная глубоководная); ТР-1 ГСО 8922-2007 (травосмесь луговая), TORT-2 (lobster hepatopancreas powder).

Разложение проб проводили в автономной системе микроволнового разложения образцов туннельного типа MultiVIEW (SCP SCIENCE, Канада), управляемой внутренним программным обеспечением. Условия высокого давления необходимо для полного окисления органического вещества и при разложении наиболее трудноскрываемых минералов. Принципы выбора условий микроволнового разложения зависят от массы навески, скорости подъема температуры реакционной смеси и объема сосудов. Подходы к выбору условий подготовки зависели от природы исследуемого вещества.

Экспериментальные исследования выполняли на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (Finnigan MAT, Germany), дающем возможность работы в режимах низкого – 400 (LR), среднего – 4000 (MR) или высокого – 10000 (HR) разрешений (LR, MR и HR – Low, Medium и High Resolution), с использованием предусмотренного в

приборе заземляющего электрода. Основные операционные условия представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Операционные условия для ELEMENT 2

Мощность генератора	1200 Вт
Отраженная мощность	< 4 Вт
<u>Расходы газовых потоков (Аргон):</u>	
транспортирующего	0.8–0.95 л мин ⁻¹
плазмообразующего	16 л мин ⁻¹
вспомогательного	0.9–1.2 л мин ⁻¹
Скорость подачи раствора (с подкачкой)	0.9 мл мин ⁻¹
Распылитель	Meinhard, концентрический
Распылительная камера	кварцевая с охлаждением до 3°C
Время подвода образца	60 с
Время регистрация спектра	100–120 с
Время промывки	(3 % HNO ₃) 120–240 с
Чувствительность	1×10 ⁶ имп. с ⁻¹ на 1 нг мл ⁻¹ In
Внутренний стандарт	Rh (2 нг мл ⁻¹)

Процедура пробоподготовки. Навеску исследуемого образца (0.05 г) помещали в сосуд из тефлона высокого давления и добавляли реакционную смесь для каждого типа образца (таблица 2.2). Для работы были взяты особо чистые кислоты (HNO₃, HCl, HF) двойной и тройной перегонки проведенной последовательно в системах глубокой очистки кислот: subPUR/duo PUR Milestone microwave laboratory systems, затем в Savillex DST-1000 sub-boiling Distillation System.

Таблица 2.2 – Схема пробоподготовки стандартных образцов с использованием микроволнового разложения

Образец	Реакционная смесь	Цикл
СДО-2	4,5мл HNO ₃ +1,5мл HCl 0,5мл HF	1) 180°C 10 мин.
СДО-9		2) 230°C 15 мин.
TORT-2	3мл HNO ₃ +0,05мл HF+ 2мл H ₂ O ₂	1) 180°C 15 мин.
TR-		2) 200°C 10 мин.

Каждый сосуд закрывали стопорной пластиной и предохранительной крышкой из фторполимера (ПТФЭ) для сбрасывания избыточного давления. После того как был собран штатив из 12 сосудов, его автоматически загружали в микроволновую систему MultiVIEW. На графическом интерфейсе можно проследить разложение пробы в каждом сосуде. На рисунке 2.1 в качестве примера показано поэтапное разложение СДО-2, следует отметить, что на 10 минуте произошло достижение заданной температуры 180⁰ С, снижение мощности магнетрона, процесс включения/отключения магнетрона автоматизирован и

позволяет удерживать температуру на заданном плато. Затем был проведен второй этап разложения повышением температуры до 230 (10 минут) и выдерживанием температуры в течение 15 минут.

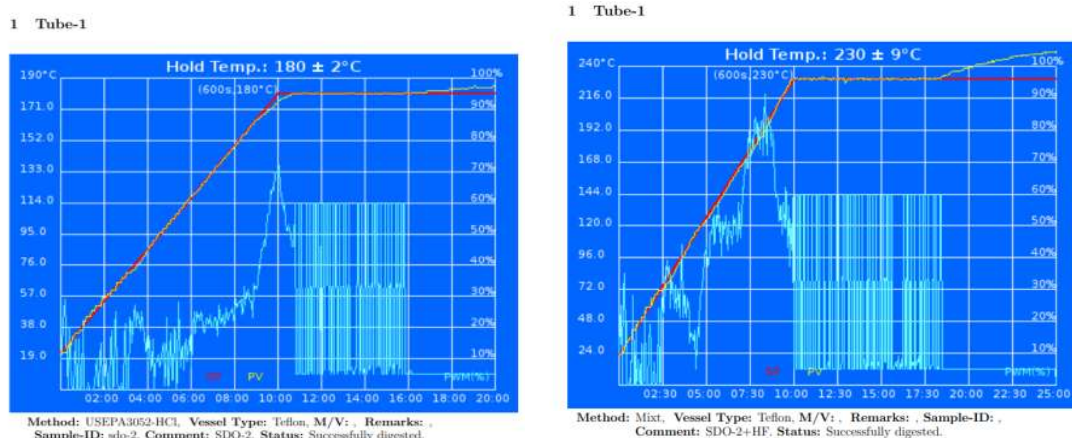


Рисунок 2.1 – Гистограмма поэтапного разложения ГСО СДО-2

На рисунке 2.2 представлены отношение $C_{\text{опр}}/C_{\text{атт}}$, где $C_{\text{опр}}$ - найденные средние содержания, $C_{\text{атт}}$ - аттестованные значения для исследуемого образца ила СДО-2. В целом эти отношения были в пределах 1.0 ± 0.2 (расхождения не более 20%). Занижение полученных результатов сурьмы возможно объяснить летучестью элемента или неполнотой разложения образца.

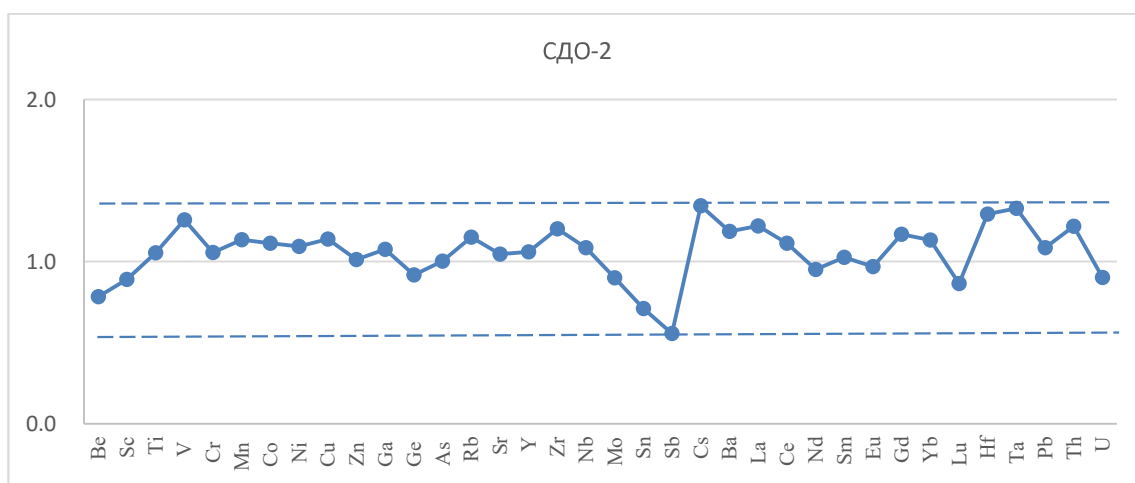


Рисунок 2.2 Отклонение МС-ИСП результатов от аттестованных значений для ГСО СДО-2

На рисунке 2.3 в качестве примера показано поэтапное разложение стандартного образца TORT-2. Набор заданной температуры 180⁰ С проходил в течение 15 минут, затем 5 минут заданная температура удерживалась и был проведен второй этап разложения повышением температуры до 200⁰ С (20 мин.) и выдерживанием температуры в течение 15 минут.

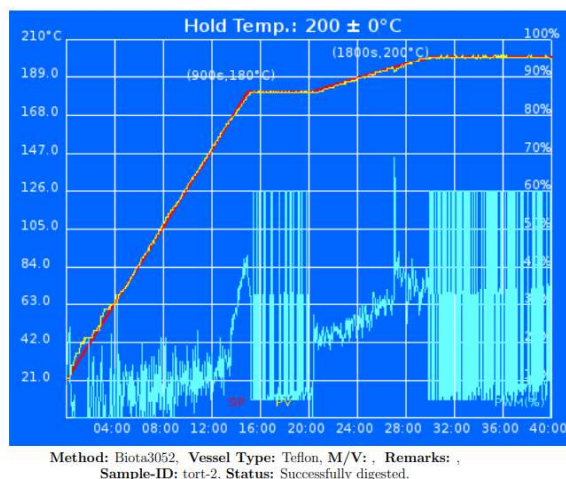


Рисунок 2.3 – Гистограмма поэтапного разложения СО TORT-2

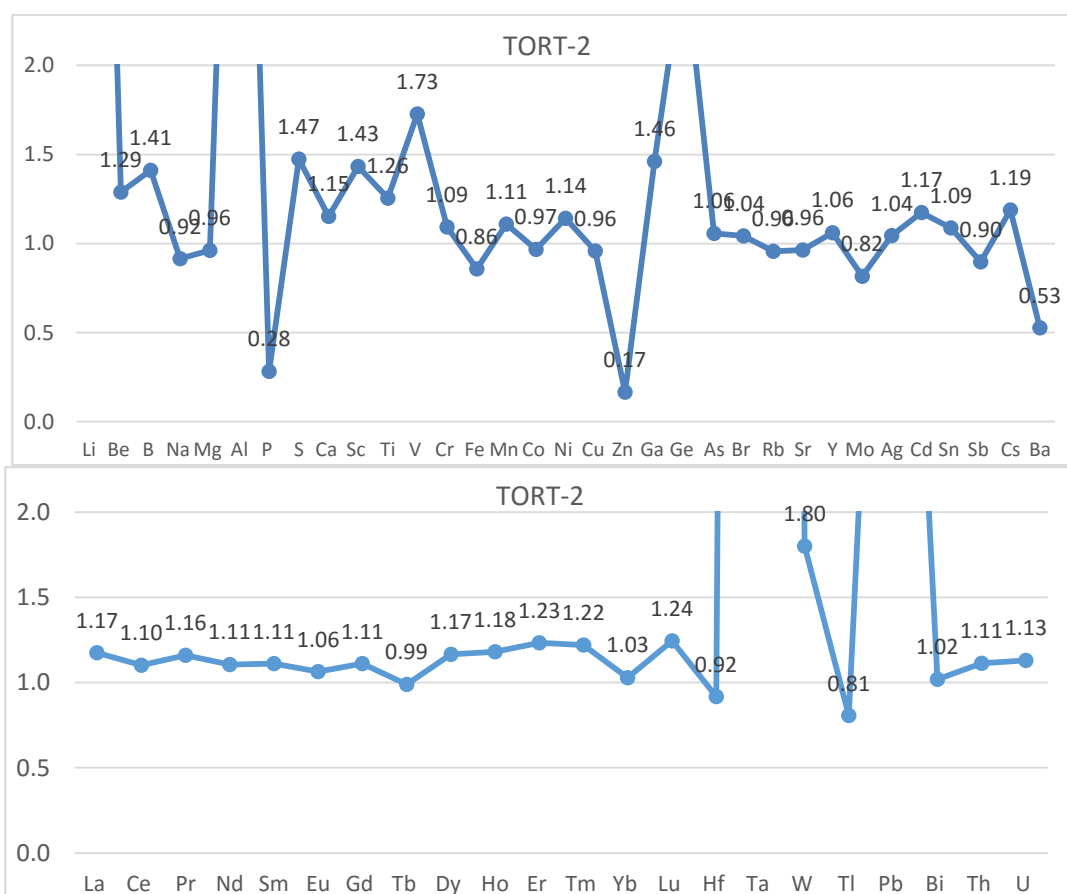


Рисунок 2.4 – Отклонение MS-ИСП результатов от аттестованных значений для СО TORT-2

На рисунке 2.4 представлены отношения $C_{\text{опр}}/C_{\text{атт}}$, где $C_{\text{опр}}$ - найденное средние содержания, $C_{\text{атт}}$ - аттестованные значения для исследуемого образца животного происхождения TORT-2. Отклонения для большинства полученных значений были не более 20%. Занижение или завышение результатов по Li, B, Al, P, S, Ca, Sc, V, Zn Ga, Ge, Ba, Ta, W и Pb возможно объяснить неполнотой вскрытия образца и загрязнением посуды и реактивов.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о необходимости дополнительных исследований для разработки рациональной схемы пробоподготовки образцов различного происхождения с увеличением циклов микроволнового излучения. Важен выбор кислот для реакционной смеси, которой осуществляют в соответствии со способностью каждой кислоты эффективно разлагать индивидуальные компоненты исследуемого образца. Так же важно соблюдать дополнительную обработку сосудов из тефлона высокого давления «до и после» прохождения циклов в автономной системе микроволнового разложения образцов MultiVIEW (SCP SCIENCE, Канада).

БЛОК 3 РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с разными источниками возбуждения атомов, такими как пламя, индуктивно связанная плазма и дуговой разряд, фотоэлектрической интегральной/сцинтилляционной регистрацией спектров широко востребована при геолого-геохимических исследованиях. Разработка новых методик анализа методом АЭС с использованием современных спектрометров позволяет выполнять анализ природных и техногенных геохимических образцов разнообразного состава как с применением, так и без химической пробоподготовки, расширить список одновременно определяемых аналитов, улучшить пределы обнаружения, увеличить диапазоны их определения, повысить точность результатов, а также устанавливать размерность и разнообразие минеральных фаз, форм присутствия элементов. Согласно запланированным на 2021 г. и выполненным в полном объеме работам были получены научные результаты для пламенной и дуговой сцинтилляционной АЭС, выявлены факторы, которые позволяют улучшить точность результатов для прямых методик дуговой АЭС, а также дополнена рациональная схема анализа почв и почв для изучения распределения элементов в сопряженных средах "почва – растение".

3.1 Методика одновременного определения валовых содержаний Na, K, Li, Rb и Cs методом низкотемпературной пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии

При геохимических исследованиях информация о содержании щелочных элементов (ЩЭ) в геологических пробах (горные породы, минералы, рыхлые и донные отложения, почвы и т.д.) необходима для классификации пород, определении их возраста, реконструкции условий их образования или изменения в геологических процессах [58, 59]. Однако распространенность Na, K, Li, Rb и Cs в природных образцах отличается в тысячи раз, поэтому каждую пробу анализируют неоднократно аналитическими методами с разными пределами обнаружения. Тем не менее, благодаря использованию современного оборудования, была разработана методика одновременного определения пяти ЩЭ методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии (ПАЭС) [60, 61]. Методика предназначена для анализа горных пород разнообразного состава и генезиса, рыхлых и донных отложений, почв и золы энергетических углей, аэрозольный перенос которых является причиной загрязнения природных территорий. Особенности разработанной методики являются получение концентрированных растворов при однотипной химической пробоподготовке градуировочных и исследуемых образцов, использование селективного низкотемпературного пропан-бутанового пламени для возбуждения атомов всех щелочных металлов, многоканальная интегральная фотоэлектрическая регистрация атомно-

эмиссионных спектров. Специфическая обработка спектральных данных при построении градуировочных зависимостей и вычислении содержаний аналитов обеспечивает учет спектрального фона и минимизацию матричных и спектральных помех при градуировке по порошковым стандартным образцам разнообразного состава и генезиса. Диапазоны определения содержаний ЩЭ в природных и техногенных средах расширены за счет улучшения их пределов обнаружения и использования нескольких аналитических линий на верхних границах определения Na, K и Rb. Точность и правильность оценена при сравнении результатов ПАЭС методики с результатами, полученными по методикам рентгенофлуоресцентной (РФС) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), а также методами стандартных добавок и разбавления, и удовлетворяет требованиям геолого-геохимических исследований [62]. Результаты определения калия и лития в ГСО горных пород, осадков и золы углей методами ПАЭС, РФС и МС-ИСП и их относительные систематические погрешности представлены на рисунках 3.1.1 и 3.1.2.

Практическое значение. Разработанная ПАЭС методика одновременного определения пяти щелочных элементов экономически привлекательна, и рекомендуется к применению при анализе разных по составу и генезису образцов природных и техногенных сред.

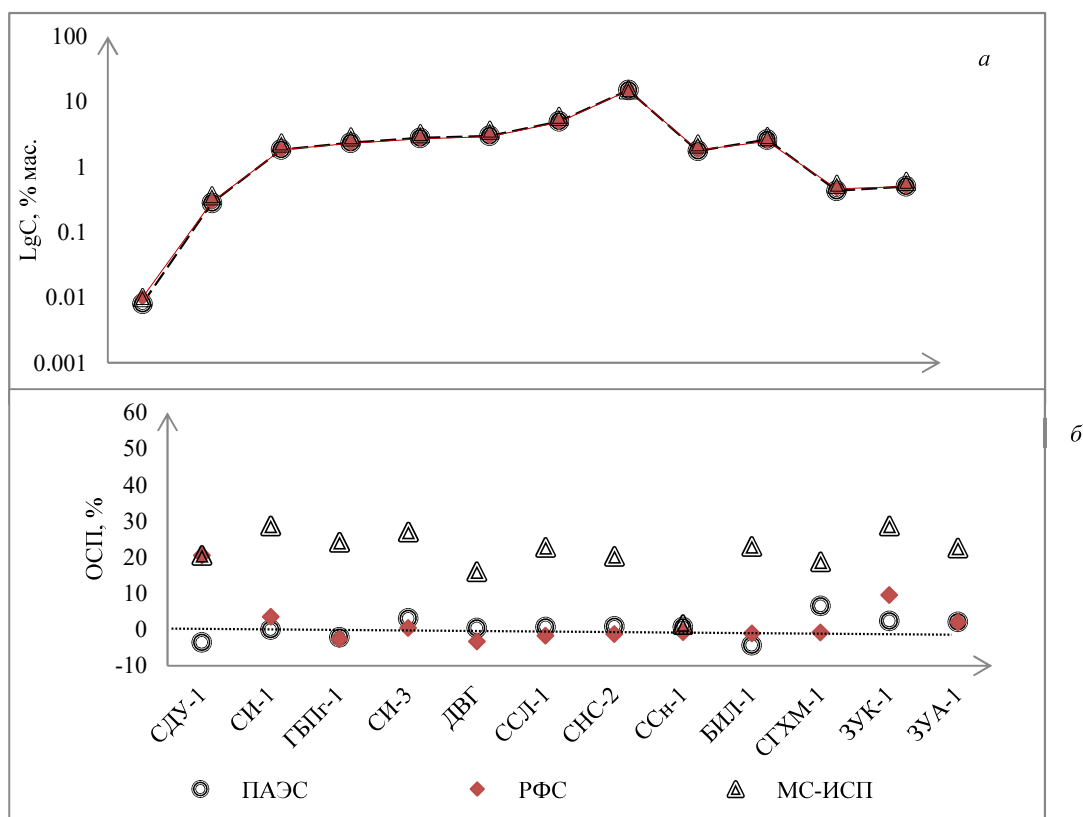


Рисунок 3.1.1 – Результаты определения калия в ГСО горных пород, осадков и золы углей методами ПАЭС, РФС и МС-ИСП (a) и их относительные систематические погрешности (b)

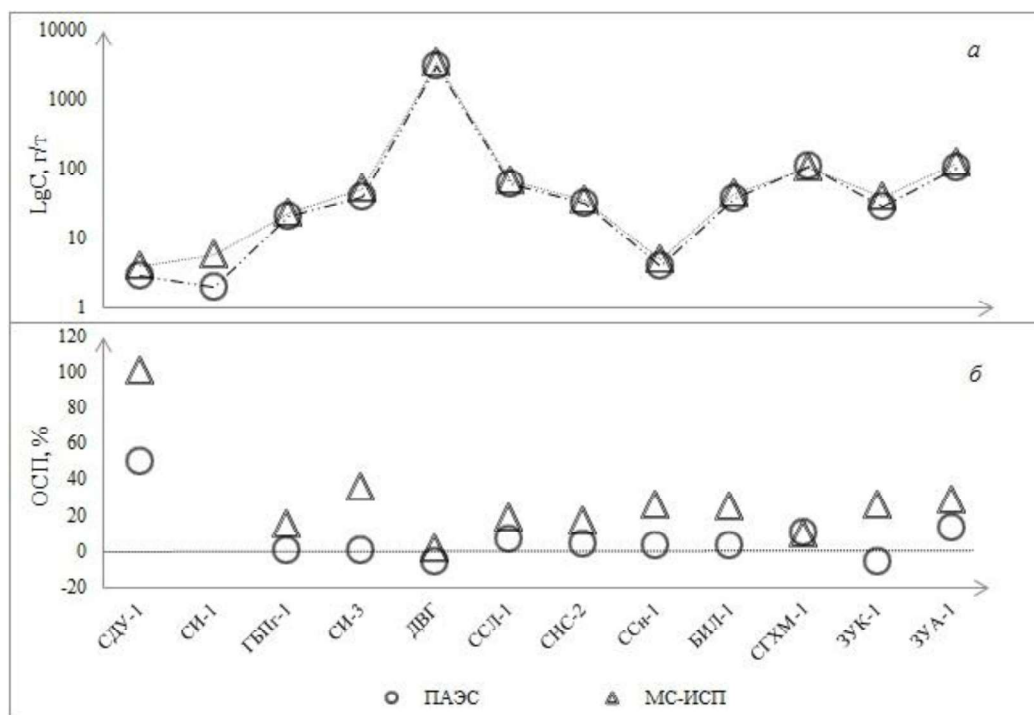


Рисунок 3.1.2. Результаты определения лития в ГСО горных пород, осадков и золы углей методами ПАЭС и МС-ИСП (а) и их относительные систематические погрешности (б)

3.2 Методика одновременного сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения в порошках *in situ* валовых содержаний БМ и их спутников без химической пробоподготовки

Для прямого определения валовых содержаний благородных металлов (БМ) в порошках геологических образцов и исследований в области микроминералогии БМ используют метод дуговой сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС), реализуемый на оборудовании фирмы "ВМК-Оптоэлектроника" [63]. В САЭС наблюдение и регистрация аналитического сигнала выполняют в трехмерных координатах с учетом следующих информативных признаков: время накопления сигнал, физические характеристики детектора МАЭС (базовая экспозиция, отвечающая за выделение слабых сигналов во времени; площадь фотодиода, отвечающая за спектральное разрешение линий) и количество единичных вспышек (сцинтилляций) за общее время наблюдения на длине волны аналита. Для спектрометров "Гранд-1500-Поток" и "Гранд-2000-Поток" с высоким временным и спектральным разрешением разработана методика одновременного определения *in situ* валовых содержаний благородных металлов (БМ) с пределами обнаружения на уровне 1-50 нг/г и их спутников в порошках геологических проб без химической пробоподготовки [64].

Методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) исследованы метаморфизованные углеродсодержащие породы сарминской серии из южной части Байкальского выступа фундамента Сибирского кратона [65]. Для определения

валовых содержаний благородных металлов (БМ), их элементов-спутников и элементного состава микроминеральных фаз использована прямая методика дуговой САЭС. Валовые содержания БМ в пробах варьировали (г/т): Au 0.013–0.79; Ag 0.03–1.7; Pt 0.04–0.1; Pd 0.002–0.008; Ir, Os, Rh и Ru – в сумме не более 0.005. В сцинтилляционных спектрах зарегистрировано более 270 000 частиц и свыше 15 000 вариантов разных по элементному составу ассоциаций 28 элементов, которые представлены моно- и многоэлементными частицами самородных БМ, их интерметаллидов, сульфидов, арсенидов, селенидов и сульфосолей в сочетании с неблагородными металлами (рисунок 3.2.1). Обнаружены самородные частицы Au размером от 2 мкм до более 22 мкм. Частицы самородного Ag и серебросодержащих соединений варьируют от 2 до 10–16 мкм. Частицы Pt и Pd имеют размеры 2–6 мкм. По предварительным оценкам средние диаметры частиц самородных Ir, Os, Rh и Ru составляют 2–4 мкм. Установлены ряды распространенности элементных ассоциаций всех БМ. Самое большое количество и разнообразие соединений установлено для Ag. Платина, палладий, осмий, родий и рутений преимущественно образуют соединения из двух элементов (Pt–As, Pd–S, Pd–Mo, Pd–Sn, Os–S, Os–Cr, Rh–Se, Ru–S и др.). Интерметаллические соединения и другие элементные ассоциации Au и Ir крайне редки (от 1–2 до 25 частиц в 1 г пробы). В результате с помощью методики САЭС получены новые данные о валовых содержаниях Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh и Ru, а также составе микрофаз благороднометальной минерализации углеродсодержащих пород сарминской серии, расположенных в южной части Байкальского выступа фундамента Сибирского кратона.

Практическое значение. Разработанная методика дуговой сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) с пределами обнаружения на уровне 1-50 нг/г для всех благородных металлов (БМ): Au, Ag и все элементы платиновой группы – Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru, – может быть рекомендована для получения в режиме *in situ* новых данных о валовых содержаниях БМ и одновременно о составе микрофаз-носителей БМ в геологических пробах разнообразного состава и генезиса, в том числе углеродсодержащих пород, без химической пробоподготовки. Готовность разработки к применению составляет 65-70 %.

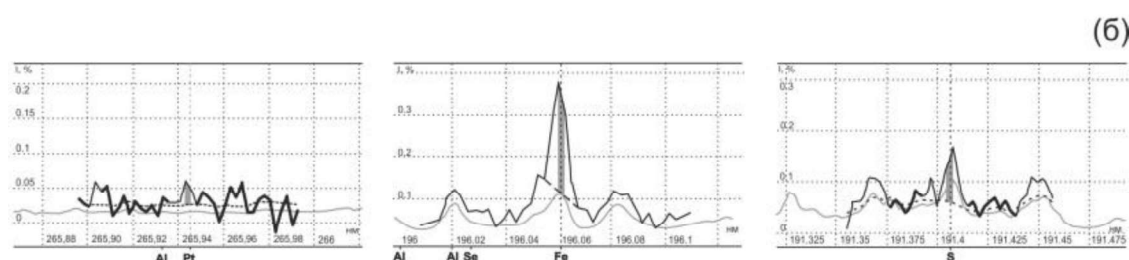
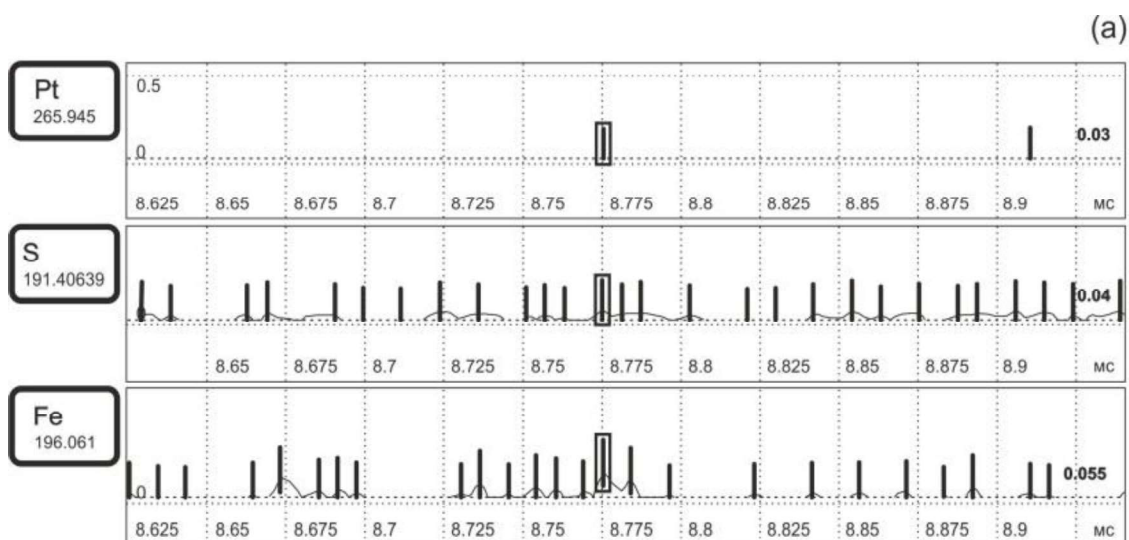


Рисунок 3.2.1 – Фрагменты сцинтилляционных спектров на длинах волн Pt, Fe и S. Время появления сложной частицы Pt-Fe-S отмечено на 8.775 мс черным контуром (а). Элементный состав этой частицы установлен по спектрам (б)

3.3 Формирование алгоритмов обработки спектральной информации с учётом факторов, влияющих на точность результатов анализа, при применении многомерных градуировок в методиках АЭС. Оптимизация условий формирования обучающих и тестовых выборок в методиках АЭС

Традиционно состав сложных природных органоминеральных веществ (горные породы, рыхлые и донные отложения, золы углей уноса, руды, почвы, биота и т.д.) изучают с помощью нескольких методов количественного химического анализа, в которых используются приёмы одномерной обработки аналитических сигналов группы элементов после предварительной химической пробоподготовки. Такой подход предусматривает значительные временные и экономические затраты на аналитические работы, т.к. для достижения требуемой точности результатов, необходимо предварительно, кроме химической пробоподготовки, выполнять *качественный* химический анализ для классификации проб по происхождению или типу макроэлементного состава (силикаты, карбонаты, сульфиды и пр.) [64]. Метод прямой дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС ДР) без предварительной химической пробоподготовки позволяет одновременно определять непосредственно из порошков геологических проб содержания макро-, микро- и следовых элементов. Однако в классическом варианте АЭС ДР его результаты обычно соответствуют полуколичественному анализу, потому что вариации

матричного состава, размеров частиц порошка и структуры минеральных фаз, в которых находятся элементы, приводят к изменениям параметров плазмы, степени ионизации атомов и величин аналитических сигналов и увеличивают погрешности в результатах прямых методик АЭС. Эти эффекты наиболее ярко выражены для методик с непрерывным введением вещества порошковых проб в плазму дугового разряда (способ вдувания-просьпки). Применение буферирования для снижения матричных эффектов и спектральных наложений сокращает список одновременно определяемых элементов и разнообразие анализируемых объектов. Применение в единой одномерной МНК-градуировке разнотипных СО ухудшает точность результатов даже для легколетучих элементов. В таких случаях, вариации матричного влияния контролируют, разделяя анализируемые образцы на группы по макросоставу и подбирая адекватные каждой группе градуировочные образцы (обучающие выборки) [66-68].

Объективно улучшение точности без увеличения затрат возможно за счёт применения специальных математических приёмов обработки аналитических сигналов в эмиссионных спектрах: предварительная обработка сигналов – способы выделения и вычисления аналитических сигналов; многомерная градуировка – способ моделирования и предсказания связи между аналитическим сигналом и содержанием определяемого элемента (компонента) с учётом матричного и спектрального влияния [67, 69]. Реализация этих приёмов стала возможной благодаря использованию спектрометров, регистрирующих множество аналитических сигналов [70-73]. Однако до сих пор отсутствовали чёткие рекомендации по применению многомерного градуирования и не было оценки эффективности его применения в атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом при одновременном количественном анализе разнотипных объектов.

Многомерное градуирование чувствительно к структуре используемой обучающей выборки, охватывающей наиболее широкий диапазон разных объектов и широкие вариации содержаний макро-, микро- и следовых элементов. Необходимо, чтобы в градуировочных образцах были аттестованы не только аналиты, но также макроэлементы. Формирование алгоритмов обработки спектральной информации для учёта факторов, влияющих на точность результатов анализа, показано при сравнении одномерных и многомерных градуировок на примере методики прямого атомно-эмиссионного определения по способу вдувания-просьпки 22 элементов (Li, P, B, Mn, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Sn, Ga, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Tl, Ge, Bi и Cd) в порошковых пробах горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, золы, золотосеребряных руд и продуктов их переработки [74]. Спектры СО получены и зарегистрированы на спектральном комплексе, состоящем из полуавтоматической установки "Поток" (ООО "ВМК-Оптоэлектроника", Россия),

дифракционного спектрографа ДФС-458 С (НПО КОМЗ, Россия) и многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС (ООО "ВМК-Оптоэлектроника", Россия). Построение одномерных линейных градуировок выполнено методом наименьших квадратов (МНК) в программном обеспечении «АТОМ», Россия), двух типов n-мерных градуировок: множественная линейная регрессия (МЛР) и регрессия на проекции латентных структур – в ИПП "АРДЭС" [69]. Для одномерной градуировки составляют таблицу, в которой содержаниям аналита в наборе СО соответствуют расчетные значения оптимального аналитического параметра, максимально учитывающего изменения интенсивности спектрального фона и особенности спектрального окружения вблизи аналитической линии. Обучение при использовании многомерных градуировок отрабатывают тоже на спектрах СО разного макро- и микроэлементного состава. Для каждого аналита составляют группу наиболее информативных спектральных линий, которые затем используют для построения градуировки в максимально широком диапазоне содержаний (3-7 порядков). Затем дополняют выборку линий аналита чувствительными линиями интерферентов и элементов, присутствие которых в анализируемых пробах может повлиять на интенсивность линий аналитов в спектре. Для многомерной градуировки обучающая выборка СО включает две таблицы (матрицы): таблица концентрации аналита, интерферентов и макроэлементов; таблица вычисленных интенсивностей. По данным таблиц строят разные типы многомерных градуировок, рассчитывают их коэффициенты и статистические оценки качества результатов определения аналита в обучающей выборке. Оптимальному типу градуировки соответствуют минимальные размахи относительной систематической погрешности (ОСП) для образцов из обучающей и тестовой выборок.

Многомерное градуирование используют для определения лития, фосфора, марганца, ванадия, никеля, кобальта, хрома, вольфрама, молибдена, олова, галлия, свинца, меди, цинка, сурьмы, висмута, кадмия. Определение серебра, мышьяка и таллия возможно АЭС ДР с МНК-градуировкой только в случае использования классификации СО и проб на группы объектов: (1) горные породы и руды; (2) почвы, речные, озерные и терригенные осадки, золы. Потому что построение многомерных градуировок для Au, Ag, As, Bi, Ge и Tl затруднено из-за того, что для большинства градуировочных СО, в которых установлены содержания этих аналитов, содержания макроэлементов не аттестованы, и, наоборот, в СО с установленными содержаниями макроэлементов нет информации о содержании Au и Ag. Таким образом, многомерное градуирование добавляет трудностей при создании обучающих выборок, но повышает точность результатов анализа без дополнительной классификации стандартных образцов и проб по типам.

Оценка качества градуировки и результатов выполнена с помощью ОСП, так как относительные величины являются более устойчивыми оценками на широком концентрационном диапазоне. Результаты определения Sb и Zn в стандартных образцах обучающей и тестовой выборок, полученные с использованием разных типов градуировок и соответствующие им значения ОСП, а также содержания аналитов, аттестованные и найденные с помощью этих градуировок в тестовых выборках, представлены на рисунках 3.3.1 и 3.3.2.

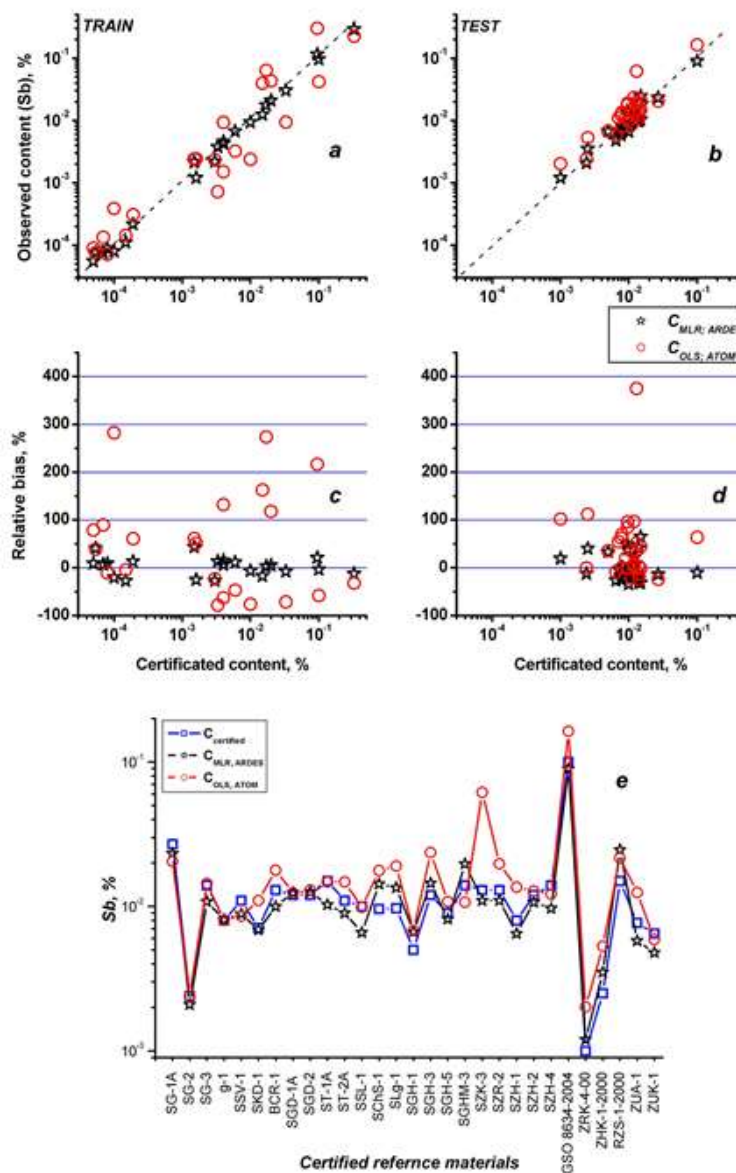


Рисунок 3.3.1 – Результаты определения Sb в стандартных образцах обучающей (а) и тестовой (б) выборок, полученные МНК и МЛР градуировками (АТОМ и АРДЭС, соответственно) с соответствующими значениями относительной систематической погрешности (с, d), а также аттестованные и найденные МНК и МЛР-градуировками содержания Sb в стандартных образцах тестовой выборки (е)

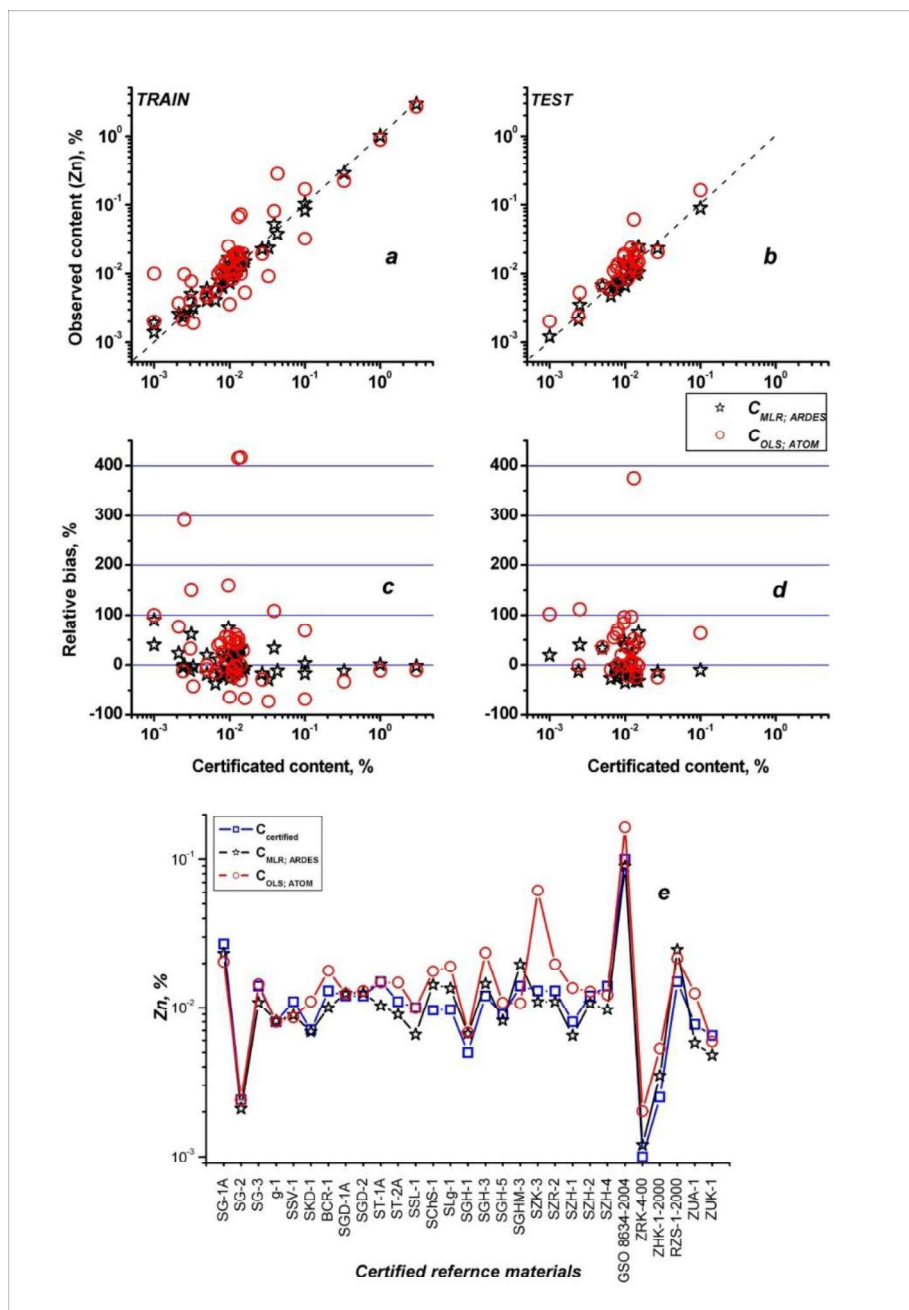


Рисунок 3.3.2 – Результаты определения Zn в стандартных образцах обучающей (а) и тестовой (б) выборки, полученные МНК-1 (Атом) и многомерной n-МЛР ($n = 13$, АРДЭС) градуировками, и соответствующие им значения относительной систематической погрешности (с, d), а также содержания Zn, аттестованные и найденные с помощью этих градуировок в стандартных образцах тестовой выборки (е)

Практическое значение. Выполненные исследования показали эффективность применения многомерных градуировок для количественного многоэлементного анализа разнотипных геологических объектов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом по способу вдувания-просыпки. Определены приёмы и условия формирования обучающих и тестовых выборок для учета латентных факторов, влияющих на изменения интенсивности линий элементов в атомно-эмиссионном спектре (матричные эффекты, спектральные наложения, крупность порошка и т.д.).

3.4 Принципы составления рациональных схем химического анализа почв и растений. Разработка методики группового АЭС-ИСП определения подвижных форм токсичных и биогенных элементов в почвах

Использование рациональных схем комплексования методик количественного химического анализа почв и растений способно обеспечить исследования по оценке состояния окружающей среды необходимым объемом аналитических данных при минимальных финансовых затратах. На основе объективной обобщенной характеристики методик анализа – информативность – предложен способ составления рациональных схем использования аналитических методов (методик) для определения элементного состава поверхностных почв, обеспечивающих необходимым объемом данных процедуры геостатистического моделирования для визуализации распределения макро- и микроэлементов и выявления источников их поступления [75]. Аналитические данные об элементном составе почв г. Улан-Батор (Монголия) с разной степенью техногенной нагрузки, полученные по составленной рациональной схеме и обработанные с помощью методов многомерного статистического анализа, обеспечили характеризацию морфологии городских почв, выявление источников природного переноса элементов и антропогенного загрязнения [76, 77]. При использовании метода ординарного кригинга выполнена визуализация пространственного распределения элементов на территории г. Улан-Батор [76]. Показана необходимость дополнения схемы анализа почв методикой определения органического углерода [77].

Для изучения распределения элементов в сопряженных средах "почва – растение" предложено рациональную схему анализа почв (таблице 3.4.1) дополнить методиками определения элементного состава растений, и методиками определения подвижных форм токсичных и биогенных элементов в почвах.

Таблица 3.4.1 – Схема комбинирования аналитических методов для определения биофильных и токсичных элементов в почвах и растениях, а также подвижных форм нахождения элементов в почвах

Объект	Агрегатное состояние пробы	Методы	Валовое содержание	Концентрация подвижной формы
Почва	Порошок	РФС, ИКС	S	–
		АЭС ДР	1	
	2		B, P, Ni, Co, V, Cr, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Bi, Cd, Sb, As, F, Li	
	Раствор	Потенциометрия	<i>pH</i>	
Метод Тюрина		<i>Сорг</i>		
Растения	Раствор	АЭС-ИСП	Si, Al, Mg, Ca, Na, K, Fe, Ti, Mn, Ba, Sr, Se, Hg, S, B, P, Ni, Co, V, Cr, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Bi, Cd, Sb, As, Li	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Ti, Mn, P, Ba, Sr, B, Ni, Co, V, Cr, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Bi, Cd, S, Se, Sb, As, Hg
Почва		ПАЭС	Na, K, Li, Rb, Cs	Na, K, Li, Rb, Cs

БЛОК 4 МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ: РАЗВИТИЕ КОЛЛЕКЦИИ МАТРИЧНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИГХ СО РАН

4.1 Кластер «Биота»: многоэлементные стандартные образцы растительного происхождения

Обеспечение качества аналитических работ при геолого-геохимических, палеоклиматических и экологических исследованиях опирается на метрологическое обеспечение, включающее использование коллекции аттестованных стандартных образцов состава исследуемых сред. Несмотря на имеющийся в мире обширный перечень стандартных образцов для геоанализа, они не в состоянии охватить весь спектр природных сред из-за разнообразия их вещественного и элементного состава [78-80]. Поэтому особую актуальность приобретает разработка матричных многоэлементных стандартных образцов природных и техногенных сред, включающих характеристики отдельных компонентов, минеральный состав, физические характеристики (гранулометрический состав общий и отдельных компонентов). В целях сохранения окружающей среды, её безопасности для населения, а также в связи с увеличением объемов трансграничной торговли растёт спрос на достоверные результаты определения в дикорастущих и сельскохозяйственных растениях и разнообразной продукции из них содержания химических элементов (ХЭ), а не только белков, жиров, углеводов, пестицидов, влаги, витаминов и т. п. Список многоэлементных СО растений российского производства, включая образцы, разработанные в Институте геохимии СО РАН, весьма скромнен [81, 82].

В обзорных статьях [81, 82] обсуждается роль стандартных образцов (СО) состава растительных материалов как инструмента, обеспечивающего единство измерений и достоверность результатов при выполнении экологических исследований, производстве пищевых продуктов и лекарственных средств. Перечислены авторитетные производители референтных растительных материалов, в которых аттестованы содержания ХЭ. Показан вклад разных стран в разработку растительных СО (рисунок 4.1.1). Представлены международные и российские нормативные документы по разработке стандартных образцов с учетом нормируемых содержаний токсичных элементов в растительных материалах. Возможность выбора растений для разработки новых СО обсуждается с двух точек зрения, а именно: системы пищевых составов (АОАС INTERNATIONAL) [83] и парадигмы создания отпечатка пальца «Референтных растений» [84]. На основании обобщения исследований, посвященных разработке и применению матричных стандартных образцов растительных материалов, составлен список наиболее важных требований к

референтным материалам, обеспечивающим надежность и сопоставимость результатов химического анализа в сферах геоэкологии, сельского хозяйства, фармакологии и т.д.

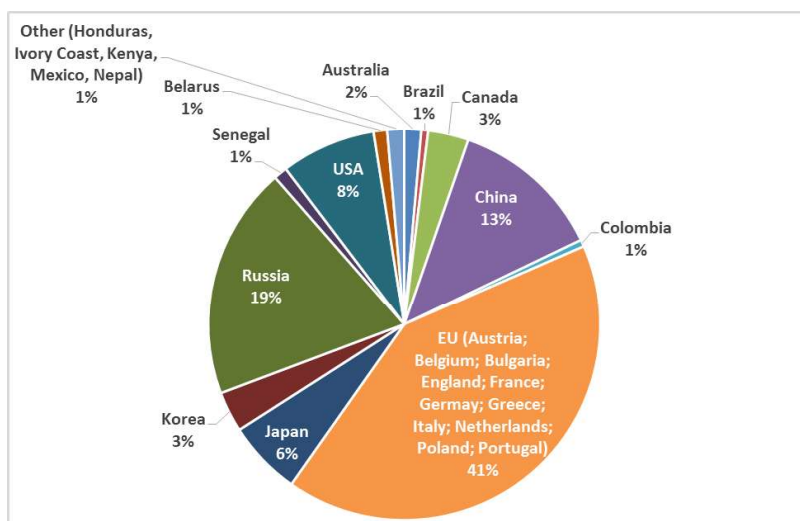


Рисунок 4.1.1 – Количество разработанных стандартных образцов растительных материалов производителями разных стран по данным открытых источников на 01.03.2020

Кластер «Растения» в коллекции Института геохимии (ИГХ СО РАН) рассмотрен подробно [85]. Наземные и водное растения, выбранные для изготовления четырёх СО, являются чувствительными индикаторами состояния окружающей среды, собраны с незагрязненных территорий вблизи и на оз. Байкал. Описаны отличия в способах отбора и подготовки материала. Характерные свойства этих материалов, такие как: гранулометрический состав (форма, размеры и распределение частиц по крупности), однородность и минимальная представительная масса пробы, стабильность порошков в условиях естественного старения – изучены в соответствии с российскими и международными требованиями. Исследования выполнены на современных приборах 12 методами анализа. В СО растений установлены содержания более 60 элементов, из которых от 28 до 41 аттестованы способом межлабораторной аттестации при участии от 20 до 38 аккредитованных российских и зарубежных лабораторий (таблица 4.1.1).

Таблица 4.1.1 – Список и характеристики разработанных СО из кластера «Растения» коллекции ИГХ СО РАН

Тип, наименование и номер в реестре СО			Содержания элементов аттестованы (рекомендованы)	Срок действия до
Элодея канадская	ЭК-1	ГСО 8921-2007, СООМЕТ 0065-2008-RU	34 (30)	30.11.2027
Травосмесь	Тр-1	ГСО 8922-2007, СООМЕТ 0066-2008-RU	38 (22)	
Лист берёзы	ЛБ-1	ГСО 8923-2007, СООМЕТ 0067-2008-RU	41 (22)	
Хвоя сосны сибирской	ХСС-1	PM-2016	28 (30)	30.11.2026

Многоэлементные СО из кластера «Растения» не имеют аналогов в России по типам материала и по числу аттестованных ХЭ. Растительные СО производителей других стран малодоступны для испытательных лабораторий России и, согласно национальному законодательству, не могут быть применены без дополнительных административных процедур их признания.

Практическое значение. Согласно законодательству РФ стандартные образцы состава растений рекомендованы для выполнения химических измерений в области обязательного государственного регулирования при валидации существующих и разработке новых аналитических методик, контроля качества и оценивания прослеживаемости результатов определения широкого круга элементов в растительных материалах разными аналитическими методами, а также профессионального тестирования лабораторий геоэкологических, фармацевтических и сельскохозяйственных организаций.

4.2 Кластер многопараметрических стандартных образцов «Черные сланцы»

Месторождения благородных металлов (БМ), приуроченные к черносланцевым формациям, в настоящее время находятся на первом месте в мире по запасам элементов платиновой группы. Для изучения и технико-экономической оценки таких месторождений существенное значение имеет знание элементного и вещественного состава (минеральных форм) благороднометаллической минерализации в породах и рудах. Развитие и совершенствование физико-химических методов (методик) анализа за последние десятилетия достигло значительных успехов и способно обеспечить единство измерений при решении теоретических и практических задач геохимии и минералогии. Однако в российской Федеральной государственной системе средств измерений (ФГИС "Аршин") отсутствуют природные многоэлементные стандартные образцы состава черных сланцев, в которых одновременно аттестованы повышенные и кларковые содержания Au, Ag, а также всех элементов платиновой группы – Pt, Pd, Rh, Ru, Ir и Os. С целью создания таких СО проводятся исследования по доаттестации содержаний БМ и их спутников в веществе многоэлементных государственных стандартных образцов состава черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Иркутская обл., Россия) – СЧС-1 и СЛг-1 – ГСО 8549-2004 и ГСО 8550-2004. На основании международных и национальных нормативных требований разработана программа исследований, которая вместе с веществом СО разослана в 15 авторитетных научных и производственных аналитических лабораторий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для развития и совершенствования методического и метрологического обеспечения исследований химического и вещественного состава (элементного, изотопного и компонентного состава, структуры вещества) природных и техногенных сред в науках о Земле особое внимание в 2021 г. было уделено методам рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии с различными источниками возбуждения атомов и разными способами регистрации спектров, а также развитию коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН. В качестве результатов проведенных исследований можно отметить следующее.

Теоретические и экспериментальные оценки влияния гранулометрического и минерального состава торфяных отложений на интенсивность рентгеновской флуоресценции показали, что истирание проб до достижения среднего размера частиц менее 20 мкм улучшает точность результатов рентгенофлуоресцентного анализа торфяных отложений. Несмотря на то, что анализ гомогенизированных сплавлением с флюсом проб торфа обеспечивает меньшую погрешность определения некоторых элементов, предлагаемый способ обеспечивает высокую производительность анализа и может быть использован для анализа изменений содержаний основных породообразующих элементов в срезах торфяных отложений, если вариации содержаний превышают погрешность их определения.

Рассмотрены особенности определения основных породообразующих и микроэлементов в озерных и континентальных железомарганцевых конкрециях с помощью методов рентгенофлуоресцентного анализа с волновой дисперсией и полным внешним отражением. На основе проведенных исследований предложена комбинация методов, которая может быть использована в качестве быстрого и простого аналитического инструмента для геологических и геохимических приложений.

Предложен способ оценки диапазона содержания аморфного биогенного кремнезема в ядрах силикатных донных отложений озер, основанный на данных о содержании основных породообразующих элементов, определенных методом рентгенофлуоресцентного анализа, и данных о содержании кристаллического кварца, определенного методом рентгеновской порошковой дифракции.

С помощью методов СЭМ и РСМА изучены породообразующие и редкометалльные минералы гранитов, пегматитов и метасоматитов Монголии (многофазный массив Бага-Газрын). Усовершенствованная методика РСМА по метрологическим характеристикам соответствует 2-ой категории качества количественных определений и 2-ой категории,

принятой в Международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT).

Методом высокотемпературной дифракции рентгеновских лучей *in situ* изучено термоупругое поведение порошкового образца калий-гастингсита (группа амфибола). Тепловое расширение и последующее значительное сокращение объёма элементарной ячейки во время высокотемпературного рентгенодифракционного эксперимента наблюдается на порошке минерала, как следствие процесса депротонирования, который локально уравнивается окислением Fe^{2+} . По данным, полученным для калий-гастингсита, эти процессы происходят в интервале 400–600 °С. Проведенные исследования указывают на то, что после гидросиликатной и конечной гидротермальных стадий образования скарна порода не претерпела преобразований под воздействием температур выше указанного диапазона. Высокотемпературные рентгенодифракционные исследования и эксперименты по изучению термического поведения, температурной и химической стабильности других менее изученных в этой области геохимических объектов данной группы минералов могут внести вклад в решение вопросов определения условий образования и преобразования минералов, извлечения геологической, геохимической и аналитической информации, а также выявления перспектив их потенциального использования.

Для повышения производительности и экономичности МС-ИСП анализа проведены испытания автономной системы туннельного типа MultiVIEW (SCP SCIENCE, Канада) при переведении в раствор твёрдых образцов с помощью химической пробоподготовки (микроволновое разложение). Показана необходимость разработки рациональной схемы пробоподготовки образцов различного происхождения, за счёт увеличения циклов микроволнового излучения.

Установлено, что разработанная методика одновременного ПАЭС определения пяти щелочных элементов в разнообразных по составу геохимических объектах (горные породы разнообразного состава и генезиса, рыхлые и донные отложения, почвы и золы энергетических углей) экономически привлекательна, удовлетворяет требованиям геолого-геохимических исследований и может быть рекомендована к применению в научных и производственных аналитических лабораториях, в связи с тем, что правильность и точность её результатов подтверждена анализом зашифрованных стандартных образцов разнообразного состава, методами стандартных добавок и разбавления, а также результатами, полученными по независимым методикам рентгенофлуоресцентной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Представлен способ сцинтилляционной АЭС для прямого одновременного определения *in situ* валовых содержаний благородных металлов, их элементов-спутников и элементного состава микроминеральных фаз в геологических образцах. Пределы обнаружения для всех благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh и Ru) составляют 1-50 нг/г при отсутствии химической пробоподготовки любых геологических проб разнообразного состава и генезиса, в том числе углеродсодержащих пород. Готовность разработки к применению составляет 65-70 %.

Показано улучшение точности результатов прямой методики АЭС-ДР для способа вдувания-просыпки и интегральной регистрации спектров при анализе порошков геологических проб с использованием единой многомерной градуировки и чёткой структуризации аналитической информации (широкий диапазон содержаний макро-, микро- и следовых элементов; использование группы наиболее одной-двух информативных спектральных линий аналита совместно с чувствительными линиями интерферентов и элементов, присутствие которых в анализируемых пробах может повлиять на интенсивность линий аналитов в спектре).

Изучен и описан в соответствии с российскими и международными требованиями Кластер «Растения» из коллекции стандартных образцов Института геохимии (ИГХ СО РАН), в котором наземные и водное растения, выбранные для изготовления четырёх СО, являются чуткими индикаторами состояния окружающей среды, собраны с незагрязненных территорий вблизи и на оз. Байкал. Показаны отличия в способах отбора и подготовки материала, характерные свойства этих материалов, такие как: гранулометрический состав (форма, размеры и распределение частиц по крупности), однородность и минимальная представительная масса пробы, стабильность порошков в условиях естественного старения.

Создание природных многоэлементных СО состава черных сланцев, в которых одновременно аттестованы повышенные и кларковые содержания Au, Ag, а также всех элементов платиновой группы – Pt, Pd, Rh, Ru, Ir и Os, актуально так как в российской Федеральной государственной системе средств измерений (ФГИС "Аршин") отсутствуют такого типа образцы с аттестованными характеристиками элементного и вещественного состава (минеральных форм) благороднометалльной минерализации. В связи с этим на основании международных и национальных нормативных требований разработана программа исследований, которая вместе с подготовленным веществом СО разослана в 15 авторитетных научных и производственных аналитических лабораторий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Magnan G., Garneau M., Payette S. Holocene development of maritime ombrotrophic peatlands of the St. Lawrence North Shore in eastern Canada // *Quaternary Research*. - 2014. - Vol. 82, N 1. - P. 96-106.
2. Roux G.L., Duffa C., Vray F., Renaud P. Deposition of artificial radionuclides from atmospheric Nuclear Weapon Tests estimated by soil inventories in French areas low-impacted by Chernobyl // *Journal of Environmental Radioactivity*. - 2010. - Vol. 101, N 3. - P. 211-218.
3. Wathne B.M, Rosseland B.O. MOLAR final Report. Measuring and modelling the dynamic response of remote mountain Lake systems to environmental change: A programme of Mountain Lake Research // MOLAR. NIVA Report. 2000.
4. Бахтияров А.В., Савельев С.К. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. - СПб.: Из-во С.-Петербур. ун-та, 2014. - 132 с.
5. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. - М.: Изд-во Наука, 1969. - 336 с.
6. Дуймакаев Ш.И., Шполянский А.Я., Журавлев Ю.А. Гетерогенность анализируемых образцов в рентгеновской флуоресцентной спектрометрии (Обзор) // *Заводская лаборатория*. - 1988. - Т. 54, N 12. - С. 24-34.
7. Финкельштейн А.Л., Гуничева Т.Н. Описание зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от размера частиц порошковых проб и пульпы при рентгенофлуоресцентном анализе // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. - 2007. - Т. 73, N 11. - С. 21- 24.
8. Amosova A.A., Chubarov V.M., Pashkova G.V., Finkelshtein A.L., Bezrukova E.V. Wavelength dispersive X-ray fluorescence determination of major oxides in bottom and peat sediments for paleoclimatic studies // *Applied Radiation and Isotopes*. - 2019. - Vol. 144. - P. 118-123.
9. Hein J.R., Koschinsky A., Kuhn T. Deep-ocean polymetallic nodules as a resource for critical materials // *Nature Reviews Earth & Environment*. - 2020. - Vol. 1. - P. 158-169.
10. Батурин Г.Н. Распределение элементов в железомарганцевых конкрециях морей и озер // *Литология и полезные ископаемые*. - 2019. - N 5. - С. 404-417.
11. Батурин Г.Н., Юшина И.Г., Золотых Е.О. Вариации элементного состава железомарганцевых образований озера Байкал // *Океанология*. - 2009. - Т. 49, N 4. - С. 549-558.
12. Гранина Л.З., Мац В.Д., Федорин М.А. Железомарганцевые образования в регионе озера Байкал // *Геология и геофизика*. - 2010. - Т. 51, N 6. - С. 835-848.

13. Nakayama K., Wagatsuma K. Glass Bead Sample Preparation for XRF, in: R.A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2017. P. 1-19.
14. Klockenkämper R., von Bohlen A. *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods: Second Edition*. John Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2015.
15. Cherkashina T.Yu., Panteeva S.V., Pashkova G.V. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence spectrometry for multielement analysis of geological and environmental objects // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. - 2014. - Vol. 99. - P. 59-66.
16. Fernández-Ruiz R., Josue Friedrich K. E., Redrejo M.J. Effect of modulation of the particle size distributions in the direct solid analysis by total-reflection X-ray fluorescence // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. - 2018. - Vol. 140. - P. 76-83.
17. Pashkova G.V., Aisueva T.S., Finkelshtein A.L., Cherkashina T.Y., Shchetnikov A.A. Quantitative approaches to the determination of elements in lake sediments by total reflection X-ray fluorescence // *Microchemical Journal*. - 2018. - Vol. 146. - P. 264-271.
18. Sharanov P.Y., Volkov D.S., Alov N.V. Quantification of elements in copper–zinc ores at micro- and macro-levels by total reflection X-ray fluorescence and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Analytical Methods*. - 2019. - Vol. 11. - P. 3750-3756.
19. Pashkova G.V., Chubarov V.M., Akhmetzhanov T.F., Zhilicheva A.N., Mukhamedova M.M., Finkelshtein A.L., Belozeroва O.Yu. Total-reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the direct elemental analysis of ores: Application to iron, manganese, ferromanganese, nickel-copper sulfide ores and ferromanganese nodules // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. - 2020. - Vol. 168. - 105856.
20. Амосова А.А., Пантеева С.В., Татаринov В.В., Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг // *Аналитика и контроль*. - 2015. Т. 19, N 2. - С. 130-138.
21. Colman S.M., Peck J.A, Karabanov E.B., Carter S.J., Bradbury J.P., King J.W., Williams D.F. Continental climate response to orbital forcing from biogenic silica records in Lake Baikal // *Nature*.- 1995. - Vol. 378. - P. 769-771.
22. Ragueneau O., Treguer P., Leynaert A., Anderson R.F., Brzezinski M.A., De Master D.J, Dugdale R.C., Dymon J., Fischer G., François R., Heinze C., Maier-Reimer E., Martin-Jézéquel V., Nelson D.M., Quéguiner B. A review of the Si cycle in the modern ocean: Recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy // *Global and Planetary Change*. - 2000. - Vol. 26. - P. 317-365.

23. Prokopenko A.A., Hinnov L.A., Williams D.F., Kuzmin M.I. Orbital forcing of continental climate during the Pleistocene: a complete astronomically tuned climatic record from Lake Baikal, SE Siberia // *Quaternary Science Reviews*. - 2006. - Vol. 25. - P. 3431-3457.
24. Fedotov A.P., Vorobyeva S.S., Vershinin K.E., Nurgaliev D.K., Enushchenko I.V., Krapivina S.M., Tarakanova K.V., Ziborova G.A., Yassonov P.G., Borissov A.S. Climate changes in East Siberia (Russia) in the Holocene based on diatom, chironomid and pollen records from the sediments of Lake Kotokel // *Journal of Paleolimnology*. - 2012. - Vol. 47. - P. 617-630.
25. Mortlock R.A., Froelich P.N. A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments // *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. - 1989. - Vol. 36. P. - 1415-1426.
26. De Master D.J. The supply and accumulation of silica in the marine environment // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 1981. - Vol. 45. - P. 1715-1732.
27. Koning E., Epping E., Van Raaphorst W. Determining Biogenic Silica in Marine Samples by Tracking Silicate and Aluminium Concentrations in Alkaline Leaching Solutions // *Aquatic Geochemistry*. - 2002. - Vol. 8. - P. 37-67.
28. Ohlendorf C., Sturm M. A modified method for biogenic silica determination // *Journal of Paleolimnology*. - 2008. - Vol. 39. - P. 137-142.
29. Barão L., Vandevenne F., Clymans W., Frings P., Ragueneau O., Meire P., Conley D.J., Struyf E. Alkaline-extractable silicon from land to ocean: A challenge for biogenic silicon determination // *Limnology and Oceanography: Methods*. - 2015. - Vol. 13. - P. 329-344.
30. Conley D.J. An interlaboratory comparison for the measurement of biogenic silica in sediments // *Marine Chemistry*. - 1998. - Vol. 63. - P. 39-48.
31. Bertaux J., Fröhlich F., Ildefonse P. Multicomponent analysis of FTIR spectra: quantification of amorphous and crystallized mineral phases in synthetic and natural sediments // *Journal of Sedimentary Research*. - 1998. - Vol. 68. - P. 440-447.
32. Vogel H., Meyer-Jacob C., Thöle L., Lippold J.A., Jaccard S.L. Quantification of biogenic silica by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIRS) in marine sediments // *Limnology and Oceanography: Methods*. - 2016. - Vol. 14. - P. 828-838.
33. Eisma D., Van Der Gaast S.J. Determination of opal in marine sediments by X-ray diffraction // *Netherlands Journal of Sea Research*. - 1971. - Vol. 5. - P. 382-389.
34. Hupp B.N., Donovan J.J. Quantitative mineralogy for facies definition in the Marcellus Shale (Appalachian Basin, USA) using XRD-XRF integration // *Sedimentary Geology*. - 2018. - Vol. 371. - P. 16-31.
35. Zhdanova A.N., Solotchina E.P., Solotchin P.A., Krivonogov S.K., Danilenko I.V. Reflection of Holocene climatic changes in mineralogy of bottom sediments from Yarkovsky Pool

of Lake Chany (southern West Siberia) // *Russian Geology and Geophysics*. - 2017. - Vol. 58. - P. 692-701.

36. Solotchin P.A., Solotchina E.P., Bezrukova E.V., Zhdanova A.N. Climate signals in the late quaternary bottom sediments of lake Baunt (northern transbaikalia) // *Russian Geology and Geophysics*. - 2019. - Vol. 64. - P. 1397-1408.

37. Raven M.D., Self P.G. Outcomes of 12 Years of the Reynolds Cup Quantitative Mineral Analysis Round Robin // *Clays, Clay Minerals*. - 2019. - Vol. 65. - P. 122-134.

38. Rydberg J. Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy as a fast, non-destructive and cost-effective analytical method for determining the geochemical composition of small loose-powder sediment samples // *Journal of Paleolimnology*. - 2014. - Vol. 52. - P. 265-276.

39. Kalmychkov G.V., Kostrova S.S., Geletii V.F., Tkachenko L.L., Rakhlin V.I. Method of separation of diatom frustules from bottom sediments for oxygen isotopic analysis and paleoclimatic reconstruction // *Geochemistry International*. - 2005. - Vol. 43. - P. 1252-1254.

40. Kuz'min M.I., Bychinskii V.A., Kerber E.V., Oshchepkova A.V., Goreglyad A.V., Ivanov E.V. Chemical composition of sediments in Baikal deep-water boreholes as a basis for reconstructions of climatic and environmental changes // *Russian Geology and Geophysics*. - 2014. - Vol. 55. - P. 1-17.

41. Bruker: Topas V4. General Profile and Structure Analysis Software For Powder Diffraction Data; Bruker AXS Inc.: Karlsruhe, Germany, 2008.

42. Langreiter T., Kahlenberg V. TEV—A program for the determination of the thermal expansion tensor from diffraction data // *Crystals*. - 2015. - Vol. 5. - P. 143-153.

43. Oberti R., Boiocchi M., Zema M., Della Ventura G. Synthetic potassic-ferro-richterite: 1. Composition, crystal structure refinement, and HT behavior by in operando single-crystal X-ray diffraction // *Canadian Mineralogist*. - 2016. - Vol. 54. - P. 353-369.

44. Oberti R., Boiocchi M., Zema M., Hawthorne F., Redhammer G., Susta U., Della Ventura G. The high-temperature behavior of riebeckite: Expansivity, deprotonation, selective Fe oxidation and a novel cation disordering scheme for amphiboles // *European Journal of Mineralogy*. - 2018. - Vol. 30. - P. 437-449.

45. Einaudi M.T., Burt D.M. Introduction; terminology, classification, and composition of skarn deposits // *Economic Geology*. - 1982. - P. 77. - P. 745-754.

46. Meinert L.D. Skarns and Skarn Deposits // *Geoscience Canada*. - 1992. - Vol. 19. - P. 145-162.

47. Meinert L.D., Dipple G.M., Nicolescu S. World skarn deposits // *Economic Geology*. - 2005. - Vol. 100. - P. 299-336.

48. Alaminia Z., Mehrabi B., Razavi S.M.H., Tecce F. Mineral chemistry, petrogenesis and evolution of the Ghorveh-Seranji skarn, Northern Sanandaj Sirjan Zone, Iran // *Mineralogy and Petrology*. - 2020. - Vol. 114. - P. 15-38.
49. Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori Ch., Lifshin E. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. New York and London: Plenum Press, 1981. V. 2. - 348 p.
50. Scott V.D., Love G. *Quantitative Electron-Probe Microanalysis*. Chichester Halsted Press: New York, 1983.
51. Павлова Л.А., Белозерова О.Ю., Парадина Л.Ф., Суворова Л.Ф. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов. - Новосибирск: Наука, 2000. - 223 с.
52. Reed S.J.B. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge University Press: Cambridge, New York. 2005.
53. Белозерова О.Ю., Макагон В.М. Изучение включений тантало-ниобатов в касситеритах редкометальных пегматитов методом рентгеноспектрального микроанализа // *Аналитика и контроль*. - 2005. - Т. 9, N 1. - С. 41-49.
54. Novak M. Extreme variation and apparent reversal of Nb-Ta fractionation in columbite-group minerals from the Scheibengraben beryl-columbite granitic pegmatite, Marsikov, Czech Republic / M. Novak, P. Cerny, P. Uher // *European Journal of Mineralogy*. - 2003. - Vol. 15, N 3. - P. 565-574.
55. Остроумов Г.В. *Методические основы исследования химического состава горных пород руд и минералов*. М.: Недра, 1979. - 400 с.
56. ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. Москва, 2004. - 24 с.
57. Thompson M., Potts Ph.J., Webb P.C. GeoPT 1. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 1 (July 1996) // *Geostandards Newsletter*. - 1996. - Vol. 20, N 2. - P. 295-325.
58. Беус А.А. *Геохимия литосферы*. М.: Недра, 1981. - 335 с.
59. Sigel A., Sigel H. and Sigel R.K.O. *The alkali metal ions: their role for life*. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. - 628 p.
60. Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Новые возможности многоканального спектрометра «Колибри-2» при анализе геологических образцов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. - 2017. - Т. 83, № 1 (II). - С. 72-79.

61. Шабанова Е.В., Зак А.А., Васильева И.Е. Пробоподготовка геологических образцов для одновременного определения пяти щелочных элементов методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии // Журнал аналитической химии. - 2018. - Т. 73, № 9. - С. 671-679. DOI: 10.1134/S004445021809013X (Shabanova E.V., Zak A.A., Vasil'eva I.E. Preparation of Geological Samples to the Simultaneous Determination of Five Alkali Elements by Flame Atomic Emission Spectrometry // Journal of Analytical Chemistry. - 2018. - Vol. 73, No. 9. - P. 671-679. DOI:10.1134/S1061934818090137)
62. Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Точность результатов одновременного определения Na, K, Li, Rb и Cs в геохимических объектах методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика и контроль. - 2021. - Т. 25, № 1. - С. 6-19. (Zak A.A., Shabanova E.V., Vasil'eva I.E. Results accuracy of the simultaneous Na, K, Li, Rb and Cs determination in geochemical objects using the flame atomic emission spectrometry // Analitika i Kontrol. - 2021. - Vol. 25, No. 1. - P. 6-19. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.1.004>)
63. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектроскопия для определения благородных металлов: современное состояние и перспективы. Глава 1.3. С. 79-121 / Аналитический контроль благородных металлов. Коллективная монография под ред. Ю.А. Карпова, В.Б. Барановской, Л.П. Житенко. М.: ТЕХНОСФЕРА, Серия "Мир химии". 2019. - 400 с.
64. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии в приложении к анализу твердых геологических образцов // Аналитика и контроль. - 2021. - Т. 25, № 4. - С. 280-295. (Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Stages of arc atomic emission spectrometry development as applied to the solid geological samples' analysis // Analitika i Kontrol. - 2021. - Vol. 25, No. 4. - P. 280-295. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.007>)
65. Данилова Ю.В., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Савельева В.Б., Данилов Б.С. Благородные металлы в породах сарминской серии: фазовый состав и элементные ассоциации // Геохимия. - 2021. - Т. 66, № 3. - С. 262-274. <https://doi.org/10.31857/S0016752521010027> (Danilova Y.V., Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Savelyeva V.B., Danilov B.S. Noble Metals in Rocks of the Sarma Group: Phase Composition and Element Associations // Geochemistry Int. - 2021. - Vol. 59, No. 3. - P. 301-313. <https://doi.org/10.1134/S001670292101002X>).
66. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980. - 159 с.

67. Shabanova E., Vasilyeva I. Modeling of data structure for multivariate calibration in atomic emission spectrometry. In: Progress in Chemometric research. New York: NOVA Science Publishers, 2005. - pp. 137-149.
68. Anderson R.B., Bell III J.F., Wiens R.C., Morris R.V., Clegg S.M. Clustering and training set selection methods for improving the accuracy of quantitative laser induced breakdown spectroscopy // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. - 2012. - Vol. 70, N. 4. - P. 24-32. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.04.004>.
69. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Применимость многомерных градуировок в атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом // Аналитика и контроль. - 2021. - Т. 25, № 4. - С. 296-307. (Shabanova E.V., Vasil'eva I.E. Applicability of multivariate calibrations in atomic emission spectrometry with arc discharge // Analitika i Kontrol. - 2021. - Vol. 25(4), 296–307. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.006>)
70. Margoshes M. Data acquisition and computation in spectrochemical analysis: A forecast // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. - 1970. - Vol. 25. - P. 113–122. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(70\)80015-5](https://doi.org/10.1016/0584-8547(70)80015-5).
71. Danzer K., Wagner M. Multisignal calibration in optical emission spectroscopy // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1993. - Vol. 346, № 6–9. - P. 520–524. <https://doi.org/10.1007/BF00321235>.
72. Hopke P.K. The evolution of chemometrics // Analytica Chimica Acta. – 2003. - Vol. 500. - P. 365–377. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00944-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00944-9).
73. Oliveira A.F., Gonzalez M.H., Nogueira A.R.A. Use of multiple lines for improving accuracy, minimizing systematic errors from spectral interferences, and reducing matrix effects in MIP OES measurements // Microchemical Journal. - 2018. - Vol. 143. - P. 326-330. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.032>.
74. ФР.1.31.2020.36185.Методика измерений массовых долей элементов в порошках органоминеральных проб методом атомно-эмиссионной спектроскопии с непрерывным введением вещества в плазму дугового разряда и интегральной регистрацией спектров фотодиодными линейками / Отв. исп. Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева. Иркутск, ИГХ СО РАН, 2019. - 42 с.
75. Шабанова Е.В., Ц. Бямбаасурен, Г. Очирбат, Васильева И.Е. Формирование структуры данных для выявления геохимических особенностей почв методами многомерного статистического анализа (на примере почв г. Улан-Батор) // Тез. докл. XIII Всероссийского петрографического совещания «Петрология и геодинамика геологических процессов», 06-13 сентября 2021, Иркутск. Т. 3. С. 219.

76. Бямбасурэн Ц., Шабанова Е.В., Корольков А.Т., Васильева И.Е., Очирбат Г., Хуунхэнхуу Б. Распределение микроэлементов в почвах г. Улан-Батор // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Науки о Земле». – 2018. – Т. 26. – С. 31–45.
77. Shabanova E.V., Vyambasuren Ts., Ochirbat G., Vasil'eva I.E., Khuukhenkhuu B., Korolkov A.T. Relationship between major and trace elements in Ulaanbaatar soils: a study based on multivariate statistical analysis // *Geography, Environment, Sustainability*. – 2019. – Vol.12, No 3. – P. 199–212.
78. Linsinger T. P. J., Emons H. The role of reference materials in chemical metrology // *CHIMIA International journal for chemistry*. - 2009. - Vol. 63, № 10. - P. 629–631. <https://doi.org/10.2533/chimia.2009.629>.
79. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения // *Журнал аналитической химии*. - 2017. - Т. 72, № 2. - С. 129–146. <https://doi.org/10.7868/S0044450217020141> (Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Certified reference materials of geological and environmental objects: Problems and solutions // *Journal of analytical chemistry*. – 2017. – Vol. 72, № 2. – P. 99–118. <https://doi.org/10.1134/S1061934817020149>).
80. Olivares I.R.B., Souza G.B., Nogueira A.R.A., Toledo G.T.K., Marcki D.C. Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis – focus on food, water, soil, and sediment matrices // *TrAC Trends in analytical chemistry*. - 2018. - № 100. - P. 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.013>.
81. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений // *Журнал аналитической химии*. - 2021. - Т. 76, № 2. - С. 99-123. <https://doi.org/10.31857/S0044450221020146> (Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Plant-matrix certified reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements // *Journal of Analytical Chemistry*. - 2021. – Vol. 76, № 2. - P. 137-155. <https://doi.org/10.1134/S1061934821020143>).
82. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений в геохимии, экологии, сельском хозяйстве и фармакологии // *Эталоны. Стандартные образцы*. - 2021. - Т. 17, № 2. - С. 33-47. (Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Plant-matrix reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements in geochemistry, ecology, agriculture and pharmacology // *Measurement Standards. Reference Materials*. - 2021. – Vol. 17, № 2. – P. 33–47. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-2-33-47>).

83. Wolf W. R., Andrews K.W. A system for defining reference materials applicable to all food matrices // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. - 1995. - Vol. 352, № 1–2. - P. 73–76. <https://doi.org/10.1007/BF00322300>.

84. Markert B. Establishing of «Reference Plant» for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting // *Water, air, soil pollut.* - 1992. - Vol. 64, № 3–4. - P. 533–538. <https://doi.org/10.1007/BF00483363>.

85. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Таусенев Д.С., Scherbarth S., Pierau U. Характерные свойства стандартных образцов кластера «Растения» в коллекции ИГХ СО РАН // *Эталоны. Стандартные образцы*. - 2021. - Т. 17, № 3. - С. 45-61. (Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Tausenev D.S., Scherbarth S., Pierau U. Features of «Plants» cluster from the reference materials collection IGC SB RAS // *Measurement Standards. Reference Materials*ю - 2021. – Vol. 17, № 3. – P. 45–61. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-3-45-61>).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

КОПИИ ПЛАНОВ НИР ПО ТЕМЕ-ПРОЕКТА НА 2021-2025 ГГ.

Реализации исследований в области анализа вещества позволит получить новую информацию о составе и структуре природных веществ, а также вещества измененного в процессах техногенеза и синтетических материалов.

Блок 1. Рентгенофлуоресцентный анализ. Поиск рациональных схем пробоподготовки, позволяющих улучшить точность определения как основных породообразующих, так и микроэлементов, оценивать формы вхождения элементов, разработка методик количественного анализа образцов природного и техногенного происхождения.

2021 – 2023 гг.

1. Поиск рациональных схем определения микроэлементов в железомарганцевых конкрециях, донных и торфяных отложениях, медно-никелевых сульфидных рудах, макрокомпонентов в железомарганцевых рудах.

2. Разработка методик определения двухвалентного железа в метаморфических и карбонатных горных породах, железных и хромовых рудах.

2022 – 2025 гг.

3. Исследование зависимостей параметров рентгеновских эмиссионных спектров ванадия, хрома, марганца, титана, серы от их валентного состояния в объектах природного и техногенного происхождения.

4. Разработка методики определения редкоземельных элементов в образцах зол и концентратов углей.

Сочетание методов РСМА и СЭМ позволит проводить изучение микрообъемов вещества на качественно новом уровне разрешения от 1 мкм до 1-2 нм.

Предполагается проведение следующих исследований:

2021-2022 гг.

1. Разработка методик для минералов, ранее не изученных или малоизученных локальными методами.

2. Изучение вещества озерных образований, донных и торфяных отложений; аэрозолей и осадков снегового и почвенного покрова.

3. Изучение состава и структуры кварца и кремния для технологии солнечного кремния, синтетических минералов (фторидов щелочноземельных элементов и других).

2022-2024 гг.

4. Совершенствование имеющихся методик анализа объектов, для которых в настоящее время возможности метода реализованы не в полной мере: редкометалльные и редкоземельные минералы (2021-2022 гг.); биологические объекты (2023-2024 гг.); минералы мантийных ксенолитов из кимберлитов алмазного парагенезиса (2021-2023 гг.)

2021-2025 гг.

5. Определение форм вхождения рудных элементов в золотосеребряных рудах.

Блок 2. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП).

2021 г.

1. Разработка рациональной схемы микроволновой пробоподготовки образцов с высоким содержанием алюмо-кремневых фаз и органической составляющей.

2. Совершенствование химической пробоподготовки для определения валового, элементного и изотопного состава для МС-ИСП метода.

2022 г.

3. Разработка методики определения микроэлементного состава геологических образцов методом МС-ИСП в сочетании с лазерным пробоотбором.

4. Разработка методики измерения изотопного состава Hf в породах Байкальской рифтовой зоны.

2023 г.

5. Разработка методики измерения изотопного состава $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ методом МС-ИСП для исследования голоценовых процессов осадконакопления.

2021 – 2025 гг.

6. Оптимизация условий пробоподготовки для определения платиноидов методами МС-ИСП и ААС-ЭТА.

7. Совершенствование химической пробоподготовки для определения макро- и микроэлементов в биологических объектах.

Блок 3. Развитие и совершенствование метода АЭС включает фундаментальные и поисковые исследования:

2021-2022

1. Разработка методики одновременного определения валовых содержаний Na, K, Li, Rb, Cs в низкотемпературной пламенной АЭС.

2. Формирование алгоритмов обработки спектральной информации с учётом факторов, влияющих на точность результатов анализа, при применении многомерных градуировок в методиках АЭС.

3. Принципы составления рациональных схем химического анализа почв и растений.

2021-2023

4. Создание протокола одновременного измерения валового содержания Au, Ag, Pt, Pd, Os, Ir, Rh и Ru и состава минеральных фаз, содержащих БМ и их спутники методом сцинтилляционной АЭС.

5. Методика одновременного сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения в порошках *in situ* валовых содержаний БМ с пределами обнаружения на уровне 1-50 нг/г и их спутников без химической пробоподготовки.

2021-2025

6. Моделирование условий получения и измерения эмиссионных аналитических сигналов.

2022-2023

7. Оптимизация условий формирования обучающих и тестовых выборок в методиках АЭС.

8. Разработка методики группового АЭС-ИСП определения подвижных форм токсичных и биогенных элементов в почвах.

2022-2025

9. Разработка методик атомно-эмиссионного определения 30 макро- и микроэлементов в геологических образцах (твёрдый остаток снега, горные породы, почвы, осадки) по способу испарения вещества из канала графитового электрода в горных породах.

Блок 4. Расширение кластеров коллекции стандартных образцов Института для обеспечения единства измерений и требуемой точности измерений при контроле химического состава биоты, подверженных техногенезу почв, черносланцевых пород и руд, в которых одновременно присутствуют повышенные и кларковые содержания БМ, а также для аттестации методик и градуировки (калибровки) средств измерений:

2021-2022 кластер «Биота» (хвоя сосны сибирской ХСС-1).

2021-2025 кластер многопараметрических СО «Черные сланцы».

2022-2025 кластер «Почвы и зола» (комплект СО почв).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
НАУКОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРОЕКТА

Показатель	Значение показателя
	2021 г.
Общее количество научных сотрудников – исполнителей, в т.ч.:	11
– академиков РАН	0
– членов-корреспондентов РАН	0
– докторов наук	3
– кандидатов наук	6
– молодых ученых (до 39 лет включительно)	5
Количество основных публикаций, в т.ч.:	29
– монографий	0
– статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых в WoS и Scopus	11
– статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых только в РИНЦ	0
– объектов интеллектуальной собственности (патентов и других РИД)	0
– докладов в материалах конференций	18

ПРИЛОЖЕНИЕ В

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ПРОЕКТА

Основные публикации по теме проекта

1. Amosova A.A., Chubarov V.M., Finkelshtein A.L. Features of X-ray fluorescence determination of rock-forming elements in powder samples of peat sediments // *X-Ray Spectrometry*. - 2021. (Early view). DOI: 10.1002/xrs.3267. (ИФ = 1,488 Q3)
2. Chubarov V.M., Pashkova G.V., Panteeva S.V., Amosova A.A. Multielement analysis of continental and lacustrine ferromanganese nodules by WDXRF, TXRF, and ICP-MS methods. Intercomparison study and accuracy assessment // *Applied Radiation and Isotopes*. - 2021. – Vol. 178: DOI: 10.1016/j.apradiso.2021.109981. (ИФ = 1,513 Q3 Q2 Q4)
3. Finkelshtein A.L., Smely R.V., Amosova A.A., Chubarov V.M. Estimation of the Biogenic Silica Content in Lacustrine Bottom Silicate Sediments by X-Ray Diffraction (XRD) and X-Ray Fluorescence (XRF) // *Analytical letters*. – 2021. (Ранний доступ: 10.2021). DOI: 10.1080/00032719.2021.1988632 (ИФ = 2,329 Q3)
4. Kaneva E., Radomskaya T., Shendrik R., Chubarov V., Danilovsky V. Potassic-hastingsite from the Kedrovyy district (East Siberia, Russia): petrographic description, crystal chemistry, spectroscopy, and thermal behavior // *Minerals*. - 2021. – Vol. 11, N 10. - P. 1049. <https://doi.org/10.3390/min11101049> (Q2)
5. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений // *Журнал аналитической химии*. 2021. Т. 76. № 2. С. 99-123. <https://doi.org/10.31857/S0044450221020146> – Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Plant-matrix certified reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements // *Journal of Analytical Chemistry*. 2021. Vol. 76. № 2. P. 137-155. <https://doi.org/10.1134/S1061934821020143>. (ИФ = 1,069 Q4)
6. Данилова Ю.В., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Савельева В.Б., Данилов Б.С. Благородные металлы в породах сарминской серии: фазовый состав и элементные ассоциации // *Геохимия*. 2021. Т. 66. № 3. С. 262–274. <https://doi.org/10.31857/S0016752521010027> – Danilova Y.V., Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Savelyeva V.B., Danilov B.S. Noble metals in rocks of the sarma group: Phase composition and element associations // *Geochemistry Int.* 2021. Vol. 59. P. 301–313. <https://doi.org/10.1134/S001670292101002X>. (ИФ = 0,881 Q4)
7. Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Точность результатов одновременного определения Na, K, Li, Rb и Cs в геохимических объектах методом пламенной

- атомно-эмиссионной спектрометрии // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 1. С. 6-19. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.1.004> (Zak A.A., Shabanova E.V., Vasil'eva I.E. Results accuracy of the simultaneous Na, K, Li, Rb and Cs determination in geochemical objects using the flame atomic emission spectrometry // Analitika i Kontrol, 2021. 25(1), 6–19.) (Scopus)
8. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в приложении к анализу твердых геологических образцов // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 4. С. 280-295. (Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Stages of arc atomic emission spectrometry development as applied to the solid geological samples' analysis // Analitika i Kontrol, 2021. 25(4), 280–295. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.007>) (Scopus)
 9. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Применимость многомерных градуировок в атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 4. С. 296-307. (Shabanova E.V., Vasil'eva I.E. Applicability of multivariate calibrations in atomic emission spectrometry with arc discharge // Analitika i Kontrol, 2021. 25(4), 296–307. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.006>) (Scopus)
 10. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений в геохимии, экологии, сельском хозяйстве и фармакологии // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 2. С. 33-47. (Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Plant-matrix reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements in geochemistry, ecology, agriculture and pharmacology. Measurement Standards. Reference Materials, 2021. 17(2), 33–47. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-2-33-47>)
 11. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Таусенев Д.С., Scherbarth S., Pierau U. Характерные свойства стандартных образцов кластера «Растения» в коллекции ИГХ СО РАН // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 3. С. 45-61. (Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Tausenev D.S., Scherbarth S., Pierau U. Features of «Plants» cluster from the reference materials collection IGC SB RAS. Measurement Standards. Reference Materials, 2021. 17(3), 45–61. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-3-45-61>)

Список не основных публикаций по теме проекта (публикации соавторов проекта, отнесенные к другим проектам и грантам)

1. Aidene S., Khaydukova M., Pashkova G., Chubarov V., Savinov S., Semenov V., Kirsanov D., Panchuk V. Does chemometrics work for matrix effects correction in X-ray

- fluorescence analysis? *Spectrochimica acta Part B-atomic spectroscopy*. (2021). 185: 106310. DOI: 10.1016/j.sab.2021.106310. (11.2021) (ИФ = 3,752 Q1)
2. Akhmetzhanov T.F., Pashkova G.V., Chubarov V., Labutin T.A. and Popov A.M. Three calibration techniques combined with sample-effective design of experiment based on Latin hypercube sampling for direct detection of lanthanides in REE-rich ores using TXRF and WDXRF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. (2021). 36 (1): 224-232. DOI: 10.1039/D0JA00264J (01.01.2021) (ИФ = 4,023 Q2 Q1)
 3. Shendrik R., Kaneva E., Radomskaya T., Sharygin I., Marfin A. (2021) Relationships between the structural, vibrational, and optical properties of microporous cancrinite. *Crystals*, 11, 280. <https://doi.org/10.3390/cryst11030280> (Q2)
 4. Bogdanov A., Kaneva E., Shendrik R. (2021) New insights into the crystal chemistry of elpidite, $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Na}_{1+y}\text{Ca}_x\text{O}_{1-x-y})\Sigma=2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot (3-x)\text{H}_2\text{O}$, and ab initio modeling of IR spectra. *Materials*, 14, 2160. <https://doi.org/10.3390/ma14092160> (Q1-Q2)
 5. Антипин В.С., Куц Л.В., Одгэрэл Д., Белозерова О.Ю. Раннемезозойские редкометалльные граниты и метасоматиты Монголии: минералого-геохимические особенности и связь с ними рудной минерализации (массив Бага-Газрын). *Геология и геофизика*. (2021). 62(9). 1294-1308.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

СПИСОК КОНФЕРЕНЦИЙ С УЧАСТИЕМ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ ПРОЕКТА

- ❖ 1st virtual conference on X-ray Spectrometry (EXSA-2021), 21-24 июня 2021 г. (режим видеоконференции, устный приглашенный доклад):
 - Chubarov V., Pashkova G., Panteeva S., Amosova A. WDXRF and TXRF analysis of continental and lacustrine ferromanganese nodules (устный приглашенный доклад)
 - Mukhamedova M. Pashkova G., Sasim S., Demonterova E., Chubarov V. Application of portable benchtop X-ray fluorescence analyzer for non-destructive analysis of stone artifacts (стендовый доклад)
- ❖ X национальная кристаллохимическая конференция, Приэльбрусье, 05-09 июля 2021 г. (стендовый доклад):
 - Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А. Сравнительная кристаллохимия и природа окраски карлтонита (Мон-Сент-Илер, Канада) и фторкарлтонита (Мурун, Россия) // Тез. докл. С. 159-160.
- ❖ XI Всероссийская научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», 16-20 августа 2021, Новосибирск
 - Устные доклады:
 - Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Твердые матричные стандартные образцы для геоанализа // Тез. докл. С. 68. DOI: 10.26902/ASFE-11_61
 - Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Методика одновременного определения Na, K, Li, Rb и Cs в геохимических образцах // Тез. докл. С. 107. DOI: 10.26902/ASFE-11_87
 - Мальцев А.С., Пашкова Г.В., Мухамедова М.М., Чубаров В.М. Применение рентгенофлуоресцентного анализа при археологических исследованиях древней керамики (обзор) // Тез. докл. С. 48. DOI: 10.26902/ASFE-11_35
 - Чубаров В.М., Амосова А.А. Определение валентного состояния железа и серы в золах и концентратах углей методом рентгенофлуоресцентного анализа // Тез. докл. С. 49. DOI: 10.26902/ASFE-11_36
 - Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Многомерная обработка аналитических сигналов – польза или лишние хлопоты? // Тез. докл. С. 36. DOI: 10.26902/ASFE-11_26
 - Стендовые доклады:
 - Амосова А.А., Чубаров В.М. Оценка влияния гранулометрического состава проб торфяных отложений при рентгенофлуоресцентном анализе // Тез. докл. С. 115. DOI: 10.26902/ASFE-11_94
 - Жиличева А.Н., Пашкова Г.В., Пантеева С.В., Чубаров В.М., Марфин А.Е. Сравнение способов подготовки сульфидных медно-никелевых руд к рентгенофлуоресцентному анализу с полным внешним отражением // Тез. докл. С. 125. DOI: 10.26902/ASFE-11_104
 - Мухамедова М.М., Пашкова Г.В., Сасим С.А., Демонтерова Е.И., Чубаров В.М. Опыт применения настольного энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра для неразрушающего анализа каменных археологических материалов // Тез. докл. С. 143. DOI: 10.26902/ASFE-11_122

- Чубаров В.М., Ощепкова А.В., Кондратьева Е.М., Белозерова О.Ю., Канева Е.В. Использование метода физико-химического моделирования при определении фазового состава железных руд // Тез. докл. С.158. DOI: 10.26902/ASFE-11_137
- ❖ XII Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург, 26-28 августа 2021 г. (пленарный доклад)
 - Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А., Богданов А.И., Ужегова Ю.А. Кристаллохимия и спектроскопия микропористых минералов: взаимосвязь структурных, колебательных и оптических свойств // Тез. докл. 12, с. 65-67.
- ❖ 26-е заседание ТК 1.12 КООМЕТ «Стандартные образцы», Екатеринбург, Россия (режим видеоконференции, устный приглашенный доклад)
 - Васильева И.Е., Шабанова Е.В. /RU/21 Разработка СО состава хвои сосны сибирской (ХСС-1) (*Pinus sylvestris*)
- ❖ XIII Всероссийское петрографическое совещание «Петрология и геодинамика геологических процессов», 06-13 сентября 2021, Иркутск (устные доклады)
 - Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бямбаасурен Ц., Хуухэнхуу Б., Дорошков А.А. Элементные профили тимьяна дикорастущего в различных почвенных и климатических условиях // Тез. докл. Т. 1. С. 94.
 - Шабанова Е.В., Бямбаасурен Ц., Очирбат Г., Васильева И.Е. Формирование структуры данных для выявления геохимических особенностей почв методами многомерного статистического анализа (на примере почв г. Улан-Батор) // Тез. докл. Т. 3. С. 219.
- ❖ XIII Съезд РМО «Минералогия во всем пространстве сего слова: Проблемы развития минерально-сырьевой базы и рационального использования минерального сырья и Федоровская сессия», Санкт-Петербург, 05-08 октября 2021 г.
 - Kaneva E., Radomskaia T., Uzhegova Yu. Fedorite in charoite and brookite-feldspar-quartz rocks of the alkaline Murun complex // Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences «XIII RMS General Meeting and Fedorov Session» (в печати).
 - Чубаров В.М., Ощепкова А.В., Белозерова О.Ю., Канева Е.В. Комплексный подход к определению фазового состава руд // Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences «XIII RMS General Meeting and Fedorov Session» (в печати).

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ, ЗАДЕЙСТВОВАВАННЫХ В ПРОГРАММЕ

Научные сотрудники

1. Белозерова О.Ю. ст. науч. сотр., канд. хим. наук
2. Васильева И.Е. гл. науч. сотр., д-р техн. наук
3. Зак А.А. мл. науч. сотр.
4. Канева Е.В. ст. науч. сотр., канд. геол.-мин. наук
5. Сокольникова Ю.В. ст. науч. сотр., канд. хим. наук
6. Татаринов В.В. мл. науч. сотр.
7. Финкельштейн А.Л. гл. науч. сотр., д-р техн. наук
8. Чубаров В.М. ст. науч. сотр., канд. хим. наук
9. Чупарина Е.В. ст. науч. сотр., канд. хим. наук
10. Шабанова Е.В. ст. науч. сотр., д-р физ.-мат. наук
11. Шакирова А.А. мл. науч. сотр., аспирант

Инженерно-технический персонал

12. Власова В.Н. вед. инженер
13. Галкина Т.Н. вед. инженер
14. Копылова В.С. ст. инженер
15. Короедов В.Н. вед. инженер
16. Кунгурцева Т.И. вед. инженер
17. Подумова Л.В. ст. инженер
18. Романова А.С. вед. инженер
19. Смелый Р.В. ст. инженер
20. Суслопаров Д.А. вед. инженер
21. Чернышова О.М. вед. инженер
22. Чумакова Н.Л. гл. специалист, канд. физ.-мат. наук