

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]
Рег. № 121050400011-7

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИГХ СО РАН, д.г.-м.н.

А.Б. Перепелов

«24» января 2025 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

Протокол Ученого совета ИГХ СО РАН № 2 от 24 января 2025 г.

Руководители проекта

д-р техн. наук

А.Л. Финкельштейн

17.01.2025

д-р физ.-мат. наук

Е.В. Шабанова

17.01.2025

Иркутск
2024

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

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


подпись, дата 16.05.25

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

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


подпись, дата 16.01.25

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

Исполнители:

Гл. науч. сотр., д-р техн. наук


подпись, дата 16.01.25

И.Е. Васильева
(Блок 3, блок 4)

Ст. науч. сотр., канд. хим. наук


подпись, дата 16.01.25

О.Ю. Белозерова
(Блок 1 раздел 1.3)

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


подпись, дата 16.01.25

О.В. Зарубина
(Блок 2)

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


подпись, дата 16.01.25

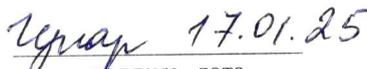
Е.В. Канева
(Блок 1 раздел 1.2)

Ст. науч. сотр., канд. хим. наук


подпись, дата 16.01.25

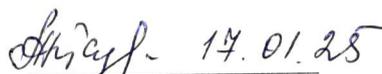
В.М. Чубаров
(Блок 1 раздел 1.1.1)

Ст. науч. сотр., канд. хим. наук


подпись, дата 17.01.25

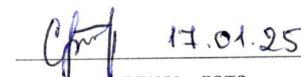
Е.В. Чупарина
(Блок 1 раздел 1.1.2, 1.1.3)

Науч. сотр., канд. хим. наук


подпись, дата 14.01.25

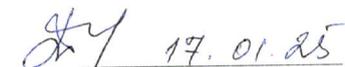
Айсуюева Т.С.
(Блок 1 раздел 1.1.4)

Науч. сотр., канд. геол.-мин. наук


подпись, дата 17.01.25

Печерская
(Мамонтова) С.Г.
(Блок 1 раздел 1.3.2)

Нормоконтроль, канд. физ.-мат. наук


подпись, дата 17.01.25

Т.Ю. Гармышева

РЕФЕРАТ

Отчет 115 с., кн. 1, табл. 29, рис. 24, источн. 155, прил. 5

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ, РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ, СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ, АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ, МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ, ХИМИЧЕСКАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА, ОБРАЗЦЫ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕД, МИНЕРАЛЫ, МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА

Цель проекта заключается в развитии и совершенствовании методического и метрологического обеспечения исследований химического и вещественного состава природных и техногенных сред в науках о Земле. В 2024 г. проведено развитие коллекции матричных стандартных образцов ИГХ СО РАН и усовершенствованы методики рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии с различными источниками возбуждения атомов. В частности, расширены возможности методик РФА определения (1) фтора в образцах снегового покрова; (2) Cr, Ni, Cu, Zn, As и Pb в растениях, произрастающих на загрязнённых территориях; (3) идентификации минеральных форм меди в медных рудах. Охарактеризованы условия СЭМ-РСМА определения состава палладиевых минеральных фаз микронных размеров и синтетических многокомпонентных бериллийсодержащих силикатных фаз. Методами высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции проведены исследования кристаллохимических особенностей, структурной деформации и фазовой стабильности минералов группы боросиликатов. Расширены возможности МС-ИСП определения РЗЭ в образцах дунита, перидотита и гарцбургита за счёт усовершенствования методики химической пробоподготовки. Изучены аналитические возможности спектральных методов анализа золы энергетических углей. Для оценивания метрологических характеристик двух методик выполнен профессиональный и статистический анализ экспериментального материала, полученного при одновременном САЭС определений валовых содержаний БМ и одновременном АЭС ДР определений валовых содержаний макро- и микроэлементов в образцах разного состава и генезиса. Развитие коллекции матричных стандартных образцов состояло в изучении стабильности вещества многоэлементных государственных стандартных образцов состава донного ила и донных отложений оз. Байкал (БИЛ-1 и БИЛ-2) с целью обеспечения единства измерений в области обязательного государственного регулирования (охрана окружающей среды), и, в целом, национальной безопасности России.

Основные научные показатели: высокая степень новизны и практической значимости выполненных исследований.

СОДЕРЖАНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	8
БЛОК 1 РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА	10
1.1 Рентгенофлуоресцентный анализ.....	10
1.1.1 Рентгенофлуоресцентное определение фтора в твердом осадке снегового покрова для исследования выбросов алюминиевой промышленности.....	10
1.1.2 Выбор градуировочной модели при определении Cr, Ni, Cu, Zn, As и Pb в загрязненных растениях методом рентгенофлуоресцентного анализа.....	18
1.1.3 Рентгеноспектральный анализ медицинских растений в публикациях российских авторов.....	23
1.1.4 Идентификация сульфатных и карбонатных минералов меди в медных рудах по K β -серии рентгеновского эмиссионного спектра.....	26
1.2 Рентгеноструктурный анализ. Исследование кристаллохимических особенностей и фазовой стабильности минералов, зависимости от температуры и механизмов их структурной деформации с использованием высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции.....	31
1.3 Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ.....	36
1.3.1 Особенности определения состава палладиевых минеральных фаз микронных размеров методами электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии.....	36
1.3.2 Изучение фазового и химического состава синтетических многокомпонентных бериллийсодержащих силикатных фаз со структурой β -кварца, петалита и берилла.....	46
БЛОК 2 РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕДУР ХИМИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	51
2.1 Методика химической пробоподготовки гипербазитов и ультрамафитов для определения низких содержаний редкоземельных элементов методом МС-ИСП	51
БЛОК 3 РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ.....	59
3.1. Изучение аналитических возможностей спектральных методов анализа золы энергетических углей на примере сертифицированных стандартных образцов из коллекции ИГХ СО РАН.....	60
3.2 Одновременное сцинтилляционное атомно-эмиссионное определение валовых содержаний БМ: метрологические характеристики методик.....	65
3.3 Методика одновременного атомно-эмиссионного определения валовых содержаний макро- и микроэлементов по способу испарения из канала графитового электрода в дуговой разряд вещества образцов разного состава и генезиса.....	72
БЛОК 4 МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ: РАЗВИТИЕ КОЛЛЕКЦИИ МАТРИЧНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИГХ СО РАН.....	82
4.1 Изучение стабильности вещества многоэлементных государственных стандартных образцов состава донного ила и донных отложений оз. Байкал (БИЛ-1 и БИЛ-2).....	82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	89

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	93
ПРИЛОЖЕНИЕ А Копии планов НИР по теме-проекта на 2024 г.	108
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Наукометрические показатели выполнения проекта.....	110
ПРИЛОЖЕНИЕ В Список публикаций по теме проекта	111
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Список конференций с участием исполнителей проекта.....	114
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Список исполнителей проекта.....	115

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

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

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия

АЭС ДР – атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом

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

БГГЭ – Бронницкая геолого-геофизическая экспедиция

БИ – бериллиевый индиалит

Г – гравиметрия

ГР ОЕИ – Государственное регулирование обеспечения единства измерений

ГСО – государственный стандартный образец

ДР – дуговой разряд

ИГМ СО РАН – Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук

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

ИНАА – инструментально нейтронно-активационный анализ

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

МХ – метрологические характеристики

НИИПФ ИГУ – Научно-исследовательским институтом прикладной физики при Иркутском государственном университете

ОС – образцов сравнения

П – потенциометрия

ПрААС – атомно-абсорбционная спектрометрия с пробирным концентрированием

ПФ – пламенная фотометрия (моноэлементная)

ПАЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия в пламени (многоэлементная)

РЗЭ – редкоземельные элементы

РМ – референтный материал

РСМА – рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФА ВД – рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией

РФА ПВО – рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением

РФА СИ – рентгенофлуоресцентный анализ с возбуждением синхротронным излучением

РФА ЭД – рентгенофлуоресцентный анализ с энергетической дисперсией

РФС – рентгенофлуоресцентная спектрометрия

САЭС – сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия

СКО – среднеквадратичное отклонение

СО – стандартный образец

СОП – стандартный образец предприятия

СОС – синтетические образцы сравнения

ССО – сертифицированный стандартный образец

СФ – спектрофотометрия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

СЭМ ЭД – сканирующая электронная микроскопия в сочетании с полупроводниковым детектором рентгеновского излучения

Т – титрометрия

ФлДАН – Экстракционно-флуориметрическое определение селена с 2,3-диаминонафталином

ЦГЛ – Центральная геологическая лаборатория

ЭДС – энергодисперсионный спектрометр

ИУРАС – международный союз по теоретической и прикладной химии

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с целью проекта – совершенствование методического и метрологического обеспечения исследований химического и вещественного состава природных и техногенных сред в науках о Земле, в 2024 г. были проведены исследовательские работы в области рентгеновских методов (рентгенофлуоресцентного, электронно-зондового микроанализа, 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. Работы проводились в соответствии с планами (Приложение А) и задачами Программы развития ИГХ СО РАН и Стратегией научно-технического развития РФ.

В 2024 году исследования были сосредоточены в следующих направлениях:

1. Разработка методического обеспечения рентгенофлуоресцентного определения фтора в твердом осадке снегового покрова для исследования состояния окружающей среды в зонах вблизи предприятий алюминиевой промышленности;
2. Совершенствование методического обеспечения рентгенофлуоресцентного определения содержаний Cr, Ni, Cu, Zn, As и Pb в загрязненных растениях из промышленных зон в условиях значительных вариаций химического состава и отсутствия адекватных стандартных образцов;
3. Анализ публикаций по теме: “Рентгеноспектральный анализ лекарственных растений” с целью обобщения имеющегося опыта и постановки задач дальнейших исследований;
4. Исследование кристаллохимических особенностей, фазовой стабильности минералов в зависимости от температуры и механизмов их структурной деформации с использованием высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции;
5. Разработка методики определения состава палладиевых минеральных фаз микронных размеров с помощью комплекса методов электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии;
6. Изучение фазового и химического состава синтетических многокомпонентных бериллийсодержащих силикатных фаз со структурой β -кварца, петалита и берилла.
7. Усовершенствование методики химической пробоподготовки образцов дунитов, метагарцбургитов и гарцбургитов для надёжного определения редкоземельных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

8. Изучение аналитических возможностей спектральных методов анализа золы энергетических углей на примере сертифицированных стандартных образцов из коллекции ИГХ СО РАН.
9. Анализ (профессиональный и статистический) экспериментального материала для оценки метрологических характеристик методики одновременного САЭС определения валовых содержаний БМ и методики одновременного АЭС ДР определения валовых содержаний макро- и микроэлементов в образцах разного состава и генезиса.
10. Изучение стабильности вещества многоэлементных государственных стандартных образцов состава донного ила и донных отложений озера Байкал (БИЛ-1 и БИЛ-2) с целью продления сроков годности и действия экземпляров утверждённых типов ГСО для обеспечения единства измерений в области обязательного государственного регулирования (охрана окружающей среды), и, в целом, национальной безопасности России.

БЛОК 1 РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

1.1 Рентгенофлуоресцентный анализ

1.1.1 Рентгенофлуоресцентное определение фтора в твердом осадке снегового покрова для исследования выбросов алюминиевой промышленности

Наряду с алюминием фтор, используемый для растворения тугоплавкого глинозема в криолите, в виде твердых (NaF , Na_3AlF_6 , AlF_3) и газообразных (HF) фторидов является одним из главных компонентов выбросов алюминиевого производства, при этом, в зависимости от проведения мер к снижению выбросов, а также типа электролизера и анодов, удельный выброс соединений фтора может достигать от 1-2 до 12-20 кг на 1 т полученного алюминия [0]. Неблагоприятное воздействие фтора на окружающую среду [2-5] обуславливает необходимость методических разработок с целью идентификации зон загрязнения, понимания миграционных маршрутов и определения влияния фтора на биологические объекты, включая население потенциально загрязняемых территорий. Для областей с длительным зимним периодом, обуславливающим длительное (до 5 месяцев) сохранение снегового покрова, концентрирующего как газообразные вещества, так и твердые частицы из атмосферы, его исследование является одним из перспективных подходов [6, 7]. Поскольку фтор присутствует в выбросах в различных по растворимости формах, он присутствует как в фильтрате талой снеговой воды, так и в твердом осадке [8]. Поскольку твердая фаза снегового покрова является смесью частиц техногенных загрязнителей и почв, для исследования ее элементного состава применяются методические подходы, обычно используемые при анализе геологических объектов. Тенденцией аналитической практики последних лет является разработка экспрессных подходов в рамках современных физических методов, не уступающих по точности классическим химическим и физико-химическим методами. В частности, при исследованиях образцов твердой фазы снегового покрова, отобранных вблизи Иркутского алюминиевого завода, нами был предложен ряд подходов для определения макроэлементного состава методом рентгенофлуоресцентного анализа [9]. Содержание фтора в образцах твердого осадка снегового покрова может достигать 4-5 мас. % [7], что позволяет рассматривать его как макроэлемент. В рамках предложенного подхода определение фтора затруднено, поскольку предложенная нами для определения макросостава методика предполагает прокалывание образца с дальнейшим сплавлением [9], что может привести к потере летучих элементов, в том числе фтора. Другие проблемы разработки методик рентгенофлуоресцентного определения фтора связаны с присутствием эффектов микроабсорбционной неоднородности (в том числе эффекта обволакивания), измерением интенсивности $\text{FK}\alpha$ -

линии (в том числе низкий выход флуоресценции в низкоэнергетической области спектра, который делает необходимым использование вакуумного режима), а также матричными эффектами включая особенности возбуждения рентгеновской флуоресценции фтора [10-12]. С нашей точки зрения наиболее значимым фактором является существенная зависимость интенсивности аналитической линии от формы вхождения фтора, определяющая, например, кратное изменение интенсивности линии FКa образцов различного фазового состава при сопоставимом содержании фтора [13]. Среди аттестованных СО природных сред с аттестованным содержанием фтора в необходимом диапазоне содержаний наиболее распространены СО состава гранитов, редкоземельных и апатитовых руд и концентратов, которые содержат фтор преимущественно в виде флюорита CaF_2 и фтор-апатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, то есть в виде соединений с кальцием. Выбросы алюминиевого производства представляют собой соединения фтора преимущественно с натрием и алюминием, поэтому наиболее близкими с точки зрения формы вхождения фтора к образцам твердого осадка снегового покрова являются разработанные НИИПФ ИГУ СО криолитов СК-1 и СК-2, содержащие фтор в форме Na_3AlF_6 . В то же время, образцы твердого осадка снегового покрова содержат значительную часть естественной составляющей (почв), глинозем и примеси, обусловленные другими загрязнителями (например, присутствие повышенных содержаний железа, магния и титана может быть связано с деятельностью предприятий теплоэнергетического комплекса и другими антропогенными факторами). С учетом специфики состава образцов твердого осадка снегового покрова, для анализа фтора необходимы использование близких по фазовому составу градуировочных образцов и учет матричных эффектов. В данной работе представлено применение метода РФА для определения содержания фтора в образцах твердой фазы снегового покрова с целью оценки загрязнения окружающей среды вблизи предприятий алюминиевой промышленности.

Объекты исследования. Для исследования были выбраны образцы твердого осадка снегового покрова, отобранные в 2022 г. вблизи промышленных сооружений Иркутского алюминиевого завода (г. Шелехов, Иркутская обл.). Схема отбора и подготовки проб подробно описана в предыдущих исследованиях [7, 9, 14], согласно которым область отбора проб была сокращена: (в областях, где значительного загрязнения от выбросов Иркутского алюминиевого завода не наблюдалось, образцы не отбирались). На рисунке 1.1.1 приведена карта-схема исследуемого района, включая места отбора образцов для исследования.

Всего было отобрано 27 образцов, которые были исследованы предложенным комплексом методик рентгенофлуоресцентного анализа, а также согласно методике СТП ИГХ 011-97, которая регламентирует потенциометрическое определение фтора в горных

породах в диапазоне 0.02-8.0 мас.%. По результатам потенциметрического определения содержание фтора в исследуемых образцах твердого осадка снега варьировало в диапазоне 0.38-1.60 мас. %.

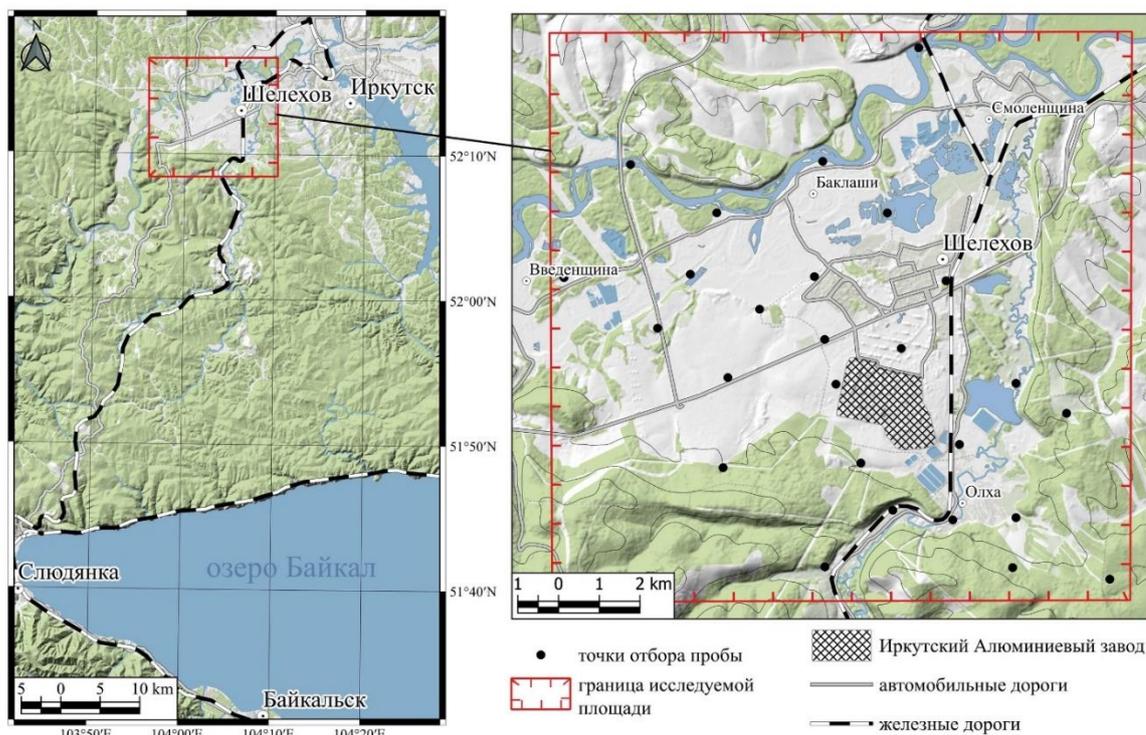


Рисунок 1.1.1 – Обзорная карта-схема района исследования

Для дальнейших исследований в рамках данной работы образцы готовили прессованием в виде таблеток диаметром 34 мм на подложке из борной кислоты. Типичная навеска при таком способе подготовки для РФА составляет более 0.5 г, однако после проведенных методических работ масса некоторых образцов была менее 0.3 г. Расчёт достаточной для приготовления излучателя с толщиной, обеспечивающей насыщенный для рентгеновского излучения слой (с учетом коэффициентов поглощения и элементного состава образцов) показал, что для изучения ФКа при выбранных условиях пробоподготовки она составляет менее 0.1 г. Учет матричных эффектов предполагает также измерение линий элементов, которые химически связаны с фтором (натрий, алюминий, кальций). Все исследуемые образцы имели большую массу и для приготовления таблетки навески проб смешивали с синтетическим воском в пропорции 10:1. При достаточном количестве материала навеска пробы составляла 0.5 г., при меньшем количестве образца использовался весь материал для прессования таблетки. Таблетку прессовали на подложке из борной кислоты под усилием 10 кН.

Для построения градуировочных зависимостей готовили искусственные смеси, включающие в себя:

1. Стандартные образцы (СО) состава почв производства НИИПФ ИГУ и Почвенного института им. В.В. Докучаева Всесоюзной академии сельскохозяйственных наук имени

В.И. Ленина: СП-1 (курский чернозем, ООКО152 /ГСО 5359), СП-2 (московская дерново-подзолистая почва, ООКО153 /ГСО 5360) и СП-3 (прикаспийская светло-каштановая почва, ООКО151/ГСО 5358). Данные СО были выбраны как наиболее близкие исследуемым пробам твердого осадка снега как по элементному макросоставу [9], так и по фазовому составу естественной составляющей: методом рентгеновской порошковой дифрактометрии были обнаружены фазы кварца, анортита, мусковита и флогопита.

2. СО состава криолита производства НИИПФ ИГУ СК-1 (ГСО 1824-80) и СК-2 (ГСО 1824-89) как наиболее близкие по форме присутствия фтора в образцах твердого осадка снега; для исследования влияния на интенсивность аналитического сигнала присутствия фтора в образцах твердого осадка снега не только в составе криолита, но и в составе фторидов алюминия, в некоторых образцах вместо СО криолитов был использован стандартный образец состава алюминия фтористого САФ-1 (ГСО 6584-93) производства СибВАМИ;
3. Реактив оксида алюминия, в целях соответствия элементного состава смесей состав исследуемых образцов, определенному ранее методом РФА [9], согласно которому образцы содержат до 37 мас. % алюминия, что не может быть обеспечено только присутствием частиц почвы и загрязнителей и вероятно связано с присутствием в образцах корунда и муллита, обнаруженных методом рентгеновской порошковой дифрактометрии [9], а также оксидов и карбидов алюминия, обнаруженных методом электронно-зондового микроанализа [15];
4. Оксид железа, который был добавлен в некоторые образцы для исследования влияния спектрального наложения линий $FK\alpha$ и $FeL\alpha$.
5. Связующее вещество (синтетический воск) для получения стабильного излучателя.

В таблице 1.1.1 приведены содержания фтора и некоторых макрокомпонентов в полученных смесях. Также в качестве градуировочных образцов отобрали ряд стандартных образцов производства БГГЭ ИМГРЭ (ГСО 2463-82 апатитовая руда АР, ГСО 2462-82 апатитовый концентрат АК, ГСО 4115-87 фосфорит), Центральной геологической лаборатории Монголии (редкоземельная руда TRM-2 (CGL 111 / USZ 25.2006), а также ССО изверженных горных пород производства НИИПФ ИГУ (ГСО 4322-88 ДВГ гранит; ГСО 1345-78 СНС-2 нефелиновый сиенит) и ЦГЛ Монголии (CGL 002 / USZ 28.99 MGL-OshBO гранит) с аттестованным содержанием фтора (в диапазоне 0.20-3.14 мас. %). Приготовили четыре искусственные смеси на основе стандартных образцов почв, но в качестве фазы, содержащей фтор, использовали вместо соединений алюминия (криолита и

САФ-1), соединение кальция (ССО флюорита HJ CGL 101 / UST 3138-81) Центральной геологической лаборатории Монголии с содержанием фтора 34.92 мас. %).

Таблица 1.1.1 – Состав искусственных смесей

№ смеси	Содержание элемента, мас. %				
	F	Na	Al	Ca	Fe
1	0.14	0.36	24.41	0.70	1.60
2	0.22	0.52	25.09	1.23	2.06
3	0.33	0.36	24.34	0.70	1.60
4	0.33	0.52	25.05	1.23	2.06
5	0.52	0.68	22.55	1.12	1.87
6	0.68	0.60	21.80	0.64	1.45
7	0.70	0.51	23.95	0.35	1.25
8	0.71	0.52	24.91	1.23	2.06
9	0.89	0.36	24.13	0.70	1.60
10	0.97	0.47	21.64	0.32	1.14
11	1.26	0.99	21.19	0.32	1.14
12	1.26	0.36	23.99	0.70	1.60
13	1.27	0.52	24.70	1.23	2.06
14	1.34	1.03	21.14	0.32	1.14
14-Fe	1.34	1.03	19.53	0.32	3.26
15	1.57	0.36	23.85	0.70	1.60
16	1.65	0.47	21.39	0.32	1.14
17	2.01	0.52	24.43	1.23	2.06
18	2.16	0.47	21.20	0.32	1.14
19	2.35	1.45	21.36	1.12	1.87
19-Fe	2.35	1.45	19.12	1.12	4.84
20	2.50	0.47	21.08	0.32	1.14
21	3.34	1.73	20.07	0.64	1.46
22	2.51	1.38	20.61	0.64	1.45

Аппаратура и условия измерения. Измерения проводили с помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S8 Tiger (Bruker AXS, Германия), оснащенного рентгенооптической системой по Соллеру и рентгеновской трубкой с родиевым анодом. Кроме интенсивности аналитической линии фтора ($FK\alpha$) также были измерены интенсивности $K\alpha$ -линий элементов, которые могут быть рассмотрены как влияющие, поскольку входят в состав фаз, содержащих фтор (кальций в фтор-апатите и флюорите, натрий и алюминий в криолите). Также исследовали возможное влияние спектрального наложение линии спектра железа $FeL\alpha$ (705 эВ), расположенной вблизи измеряемой линии $FK\alpha$ (677 эВ). Несмотря на то, что линия спектра марганца $MnL\alpha$ (637 эВ) также расположена близко к измеряемой аналитической линии $FK\alpha$, влияние марганца не рассматривали, поскольку его содержание в исследуемых образцах не превышало 0.08 мас. % [14], в отличие от содержания железа, которое достигало 6 мас. % [9]. Для линии $FK\alpha$ был выбран коллиматор с угловой расходимостью 0.23° . Использование более узкого коллиматора (0.12°) существенно снижало интенсивность, что критично в данной области спектра при невысоких содержаниях фтора, а использование более

широких коллиматоров (0.46° и 1°) повышало влияние не только спектрального наложения с линиями спектра железа ($FeL\alpha$), но и с линиями спектра алюминия ($AlK\alpha$) во втором порядке отражения (743 эВ). Условия измерения аналитических линий приведены в таблице 1.1.2.

Таблица 1.1.2 – Условия измерения интенсивностей аналитических линий

Аналитическая линия	Напряжение, кВ / Ток, мА	Кристалл-анализатор / коллиматор
$FK\alpha$	30 / 70	OVO-55 / 0.46°
$NaK\alpha$	30 / 70	OVO-55 / 0.23°
$AlK\alpha, CaK\alpha$	30 / 70	РЕТ / 0.46°

Для регистрации флуоресцентного излучения использовали газонаполненный проточно-пропорциональный детектор. Экспозиции измерения интенсивностей аналитических линий обеспечивали статистическую погрешность на уровне менее 1 % отн. Общее время измерения одной пробы составляло около 5 минут.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1.1.2 приведена зависимость интенсивности линии $FK\alpha$ от содержания фтора для двух групп градуировочных образцов, выделенных согласно фазовому составу:

- искусственные смеси на основе СО почв и оксида алюминия, содержащие фтор преимущественно в форме соединений с алюминием (криолит и фторид алюминия) – градуировочный набор I(Al).
- СО апатитовых и редкоземельных руд и концентратов, гранитов, содержащие фтор преимущественно в форме соединений с кальцием (флюорит, фтор-apatит) – градуировочный набор II(Ca);

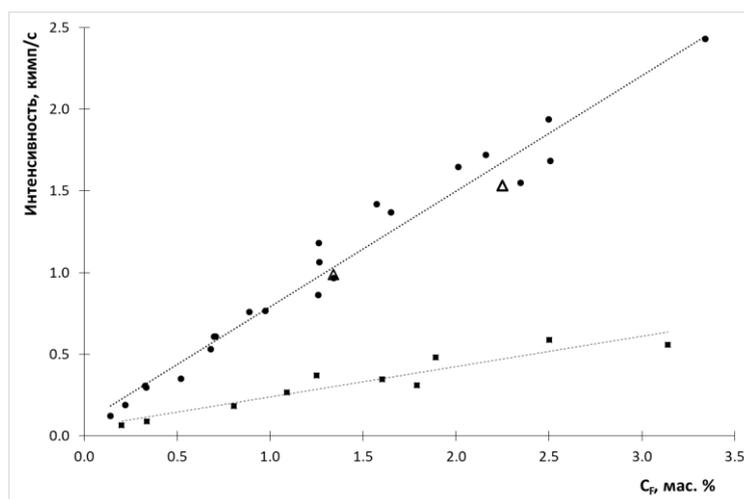


Рисунок 1.1.2 – Зависимость интенсивности линии $FK\alpha$ от содержания фтора для градуировочных наборов I(Al) (квадраты) и II(Ca) (круги). Треугольниками выделены образцы смесей с добавлением оксида трехвалентного железа

Как видно из рисунка 1.1.2, зависимости для двух выделенных групп имеют существенно разные углы наклона, что соответствует полученным ранее выводам о

зависимости флуоресценции линии фтора от формы его вхождения [10]. Обе зависимости на рисунке 2 были аппроксимированы линейным уравнением:

Учет матричных эффектов проводили с помощью уравнения:

$$C_F = a_1 \cdot I_F, \quad (1)$$

где C_F – содержание фтора, a_1 – тангенс угла наклона градуировочного графика, I_F – интенсивность аналитической линии $FK\alpha$.

Полученные уравнения характеризовались величинами коэффициента a_1 4.553 и 0.346, коэффициентами корреляции 0.985 и 0.995, величинами остаточного стандартного отклонения регрессии 0.29 и 0.16 для градуировочных наборов I(Al) и II(Ca) соответственно. Попытки включить в уравнение (1) дополнительные члены (интенсивности линий $NaK\alpha$, $AlK\alpha$ и $CaK\alpha$), пропорциональные содержаниями натрия, алюминия и кальция соответственно, с целью учета матричных эффектов не позволили получить единое градуировочное уравнение, а также существенно снизить величину остаточного отклонения регрессии. Влияние возможного спектрального наложения линии спектра железа $FeL\alpha$ на исследуемую область спектра фтора изучили с помощью двух искусственных смесей (№ 14-Fe и № 19-Fe) из градуировочного набора I(Al), в которые был добавлен оксид трехвалентного железа в количестве, обеспечивающем с учетом состава стандартных образцов почв содержание, соответствующее содержанию железа в исследуемых образцах твердого осадка снегового покрова (до 5 мас. %): в смеси № 14-Fe содержание железа составляло 3.26 мас. % при содержании фтора 1.34 мас. %, в смеси № 19-Fe содержание железа составляло 4.84 мас. % при содержании фтора 2.35 мас. % На рисунке 1.1.2 упомянутые искусственные смеси обозначены треугольниками. Как видно, не наблюдается существенного отклонения от зависимости, полученной для градуировочного набора I(Al).

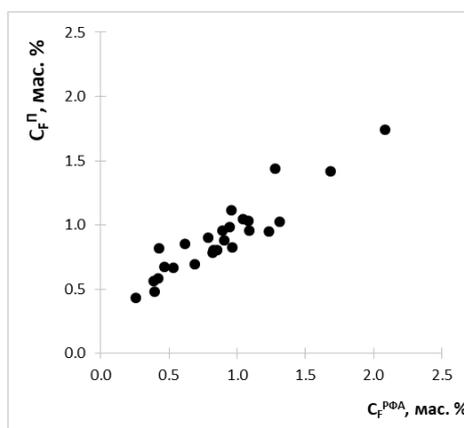


Рисунок 1.1.3 – График соответствия между содержаниями фтора, полученными потенциометрическим и рентгенофлуоресцентным методами

Смеси №14 и №19 были приготовлены идентично смесям №14-Fe и №19-Fe, но без добавления оксида трехвалентного железа и содержали идентичные количества фтора. Разница в измеренной интенсивности линии FК α между образцами №14/ №14-Fe и между смесями №19 / №19-Fe находилась на уровне погрешности измерения, что позволило нам сделать вывод о незначимости упомянутого спектрального наложения для данного элементного состава образцов твердого осадка снегового покрова.

Отобранные 27 образцов твердого осадка снега были проанализированы по двум построенным уравнениям. Результаты приведены в таблице 1.1.3.

Градуировочный набор I(Al) обеспечивает более высокую точность по сравнению с набором II(Ca): величина относительного стандартного отклонения при использовании искусственных смесей на основе почв, оксида и фторида алюминия в качестве градуировочного набора составила 21 %, а при использовании СО – 83 %. На рисунке 1.1.3 приведен график соответствия между содержаниями фтора, полученными потенциометрическим и рентгенофлуоресцентным методами.

Таблица 1.1.3 – Результаты определения фтора в образцах твердого осадка снегового покрова потенциометрическим и рентгенофлуоресцентным методами анализа

Шифр пробы	Содержание фтора, мас. %		
	Потенциометрия	РФА	
		I(Al)	II(Ca)
C-22-3	0.65±0.18	0.74±0.06	2.76±0.55
C-22-22	0.80±0.22	0.80±0.07	2.95±0.58
C-22-35	0.82±0.22	0.85±0.07	3.13±0.62
C-22-45	0.58±0.16	0.62±0.05	2.33±0.46
C-22-47	0.93±0.25	0.86±0.07	3.11±0.62
C-22-56	0.69±0.19	0.87±0.07	3.22±0.64
C-22-57	1.18±0.32	1.52±0.12	5.63±1.12
C-22-66	0.85±0.23	1.18±0.10	4.40±0.87
C-22-68	0.55±0.15	0.48±0.04	1.74±0.35
C-22-75	0.79±0.21	1.11±0.09	4.06±0.81
C-22-77	1.45±0.39	1.87±0.15	7.03±1.39
C-22-87	1.20±0.32	1.15±0.09	4.09±0.81
C-22-88	0.74±0.20	0.82±0.07	3.03±0.60
C-22-89	0.80±0.22	0.98±0.08	3.70±0.73
C-22-97	0.47±0.13	0.35±0.03	1.26±0.25
C-22-100	0.87±0.23	0.94±0.08	3.48±0.69
C-22-102	0.86±0.23	0.97±0.08	3.65±0.72
C-22-114	0.40±0.11	0.36±0.03	1.22±0.24
C-22-116	0.36±0.10	0.23±0.02	0.81±0.16
C-22-118	0.56±0.15	0.42±0.03	1.59±0.32
C-22-119	0.71±0.19	0.56±0.04	2.09±0.41
C-22-120	0.67±0.18	0.77±0.06	2.81±0.56
C-22-121	0.75±0.20	0.71±0.06	2.67±0.53
C-22-122	0.68±0.18	0.39±0.03	1.45±0.29
C-22-123	0.67±0.18	0.74±0.06	2.73±0.54
C-22-125	0.49±0.13	0.38±0.03	1.38±0.27

Для оценки уровня загрязнения исследуемой территории результаты рентгенофлуоресцентного определения фтора в образцах твердой фазы снегового покрова сравнивали с региональными фоновыми значениями, полученными для фонового образца, отобранного в отдаленной на 150 км от исследуемой области, не подверженной антропогенной нагрузке и соответствующей по геологической и климатической обстановке (вблизи п. Большое Голоустное). Сравнение проводили по отношению содержания фтора в исследуемой пробе к его содержанию в фоновом образце (0.04 мас. %), полученному методом потенциометрии при анализе фонового образца. На рисунке 1.1.4 приведено распределение полученных отношений на исследуемой территории по данным потенциометрического и рентгенофлуоресцентного анализа.

Как видно из рисунка 1.1.4, карты распределения схожи. Рентгенофлуоресцентный метод позволил провести оценку уровня загрязнения территории вблизи предприятий алюминиевой промышленности с точностью, не уступающей потенциометрии, имея ряд преимуществ в экспрессности, производительности и низких трудовых и финансовых затратах.

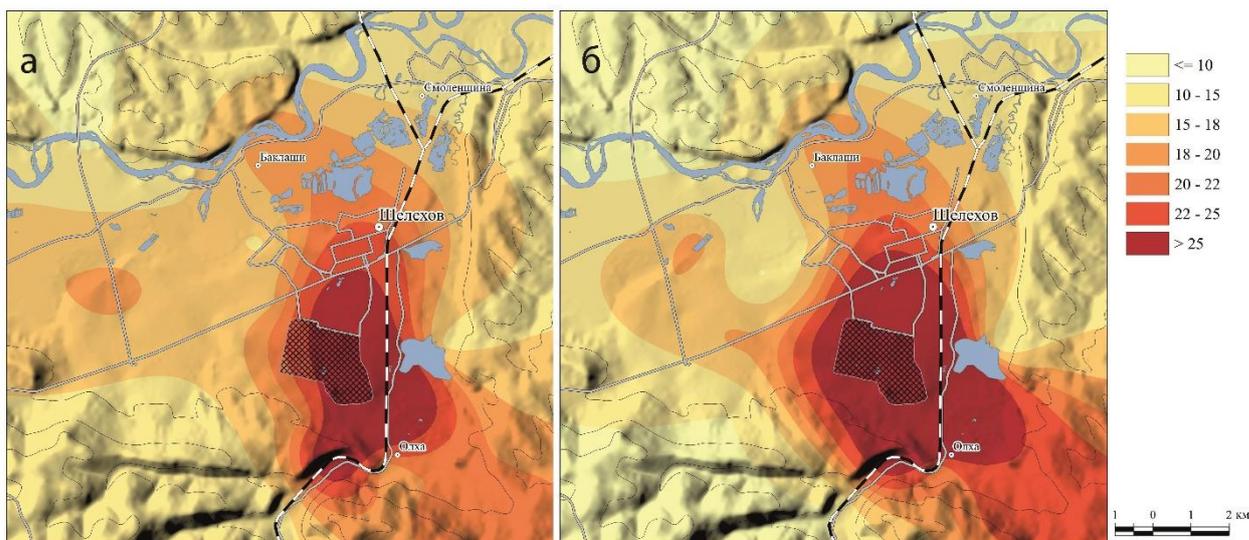


Рисунок 1.1.4 – Распределение отношения содержания фтора в исследуемых образцах твердого осадка снегового покрова к содержанию фтора в фоновом образце на исследуемой территории по данным потенциометрического (а) и рентгенофлуоресцентного (б) анализа

Практическая значимость. Предлагаемая методика РФА может быть использована для оценки техногенного загрязнения фтором территорий вблизи предприятий алюминиевой промышленности.

1.1.2 Выбор градуировочной модели при определении Cr, Ni, Cu, Zn, As и Pb в загрязненных растениях методом рентгенофлуоресцентного анализа

Определение элементного состава растений из естественных экосистем является рутинной задачей для рентгенофлуоресцентного анализа [16, 17]. Однако в случае анализа

растительных образцов, собранных с загрязненных промышленными выбросами территорий, необходимы дополнительные исследования по совершенствованию рутинных методик и поиску новых приемов и способов анализа. Содержания элементов в загрязненных растениях могут существенно варьировать (от кларкового до превосходящего в несколько раз содержание в незагрязненных образцах) [18]. Модели градуировки, построенные с помощью имеющихся образцов сравнения, не подходят в силу узких диапазонов концентраций определяемых элементов, а сертифицированных стандартных образцов с высокими содержаниями элементов, присущих загрязненным растениям, часто не имеется в наличии. Целью работы являлось определение содержаний Cr, Ni, Cu, Zn, As и Pb в растениях, загрязненных выбросами промышленных производств, используя рентгенофлуоресцентный метод анализа. В связи с этим, необходимо выбрать подходящую градуировочную модель, опробуя следующие модели: градуировку, созданную с помощью растительных ССО; градуировку по синтетическим ОС и градуировку по РМ, проанализированным другими методами.

Аппаратура и условия измерения. Интенсивности аналитических линий Cr, Ni, Cu и Zn, AsK α - и PbL β -линий и фоновые интенсивности были измерены в вакуумном режиме с помощью рентгеновского спектрометра с дисперсией по длинам волн S4 Pioneer (Bruker, Германия). Рентгеновская трубка с родиевым анодом работала при напряжении 40 кВ и токе 50 мА для возбуждения флуоресценции хрома и при напряжении 50 кВ и токе 40 мА для возбуждения флуоресценции остальных элементов. Для отбора излучения характеристических линий использовался кристалл-анализатор LiF (200), для регистрации интенсивностей – проточно-пропорциональный счетчик для Cr и сцинтилляционный счетчик для остальных элементов.

Объекты исследования. Исследуемыми образцами были травянистая и корневая части пырея обыкновенного, собранные на территории в данный момент закрытого Ангарского металлургического завода (г. Свирск, Иркутская обл.). Растительные образцы высушивались в тени в течение нескольких дней. Корни сначала очищали от грунта и промывали проточной водой, затем разрезали на кусочки, которые сушили в сушильном шкафу в течение 24 часов при температуре 80 °С. Высушенные образцы измельчали в электрической кофемолке, затем в агатовой ступке. Для выполнения РФА 0.5 г образца истертого растения прессовали на подложке из борной кислоты.

Для построения градуировочных зависимостей были использованы следующие наборы образцов: доступные ССО растений; синтетические образцы сравнения; а также набор, состоящий из РМ и шести ССО растений. Набор ССО растительных материалов представлен образцами производства ИГХ СО РАН (Иркутск): элодея канадская ЭК-1 (ГСО

8921-2007), лист березы ЛБ-1 (ГСО 8923-2007), хвоя сосны ХСС-1 (ГСО 11961-2022), луговая травосмесь Тр-1 (ГСО 8922-2007); Сибирского научно-исследовательского института земледелия и химизации сельского хозяйства СО РАН (Красноярск): клубни картофеля СБМК-02 (ГСО 3169-85), зерна пшеницы СБМП-02 (ГСО 3171-85); Института геофизических и геохимических исследований (Ланфан, Китай): ветки и листья тополя GSV-2,3,4, листья чая GBW 07603-07605; ССО производства Института Ядерной химии и технологии (Варшава, Польша): травосмеси INCT-MPH-2 и соевой муки INCT-SBF-4. Чтобы расширить диапазоны содержаний элементов, к растительным ССО были добавлены биологические ССО с повышенным содержанием Cu, Zn, As и Pb: ССО тканей устрицы NIST-1566b производства Национального института стандартов и технологии (США), образец морского гребешка IAEA-452 производства Международного агентства по атомной энергии и ГСО мышечной ткани байкальского окуня БОк-2 (ГСО 9055-2008) производства ИГХ СО РАН.

Синтетические ОС были приготовлены путем смешивания ССО травосмеси INCT-MPH-2 с ССО рыхлых отложений производства ИГХ СО РАН (аномальный ил СГХ-5 (ГСО 3133-85) и алюмосиликатные рыхлые отложения СГХМ-4 (ГСО 34-86-86)) и ткани сельди М-3 HerTis производства Института Ядерной химии и технологии (Варшава, Польша). Соотношение масс смешиваемых веществ составляло: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6, 1:9, 1:11, 1:15, 1:16, и 2:3. Образцы растений, собранные с загрязненных территорий (n=21), были проанализированы с помощью ААС и МС-ИСП. Часть из них была использована в качестве РМ для построения градуировочных графиков. Другую часть применили для валидации результатов РФА. Кроме того, градуировочный набор с РМ содержал шесть ССО растений для обеспечения низких концентраций в градуировке.

Результаты и обсуждение. Таблица 1.1.4 представляет диапазоны содержания элементов в сравниваемых градуировочных моделях, а также некоторые параметры градуировочных зависимостей: тип уравнения и значения СКО, характеризующего разброс точек вокруг градуировочной линии. Диапазоны содержания элементов наиболее узкие в наборе, состоящем из растительных и биологических ССО, для всех элементов, кроме Zn, по сравнению с двумя другими наборами. Для реальных исследуемых растений диапазоны содержания определяемых элементов значительно шире (третья линия для каждого элемента). Содержания элементов в наборе с синтетическими образцами близки к содержаниям в РМ.

Градуировочные графики с использованием растительных и биологических ССО являются линейными для всех элементов, за исключением Zn. Также, линейные зависимости были получены для Cr и Pb в модели с использованием СОС и РМ.

Градуировочные зависимости для Cu, Zn и As в последних двух моделях были квадратичными из-за больших различий в содержании элементов (Таблица 1.1.4). В целом, значения СКО выше для Cu, Zn, As и Pb по сравнению с Cr и Ni, что вероятно связано с большими отклонениями при более высоких концентрациях. Градуировочная модель с синтетическими образцами показала высокие значения СКО что, вероятно, связано с несоответствием химического состава анализируемых и градуировочных образцов.

Таблица 1.1.4 – Параметры градуировочных моделей

Элемент	Градуировочная модель	Содержание, мкг/г	Тип градуировочной зависимости	СКО, мкг/г
Cr	ССО	0.2-5.5	$C = a_0 + a_1 Int_{Cr}$	0.4
	СОС	1.4-57		2.0
	РМ	0.8-26		0.7
Ni	ССО	0.5-5.8	$C = a_0 + a_1 Int_{Ni}$ $C = a_0 + a_1 Int_{Ni} + a_2 Int_{Ni}^2$ $C = a_0 + a_1 Int_{Ni} + a_2 Int_{Ni}^2$	0.4
	СОС	1.3-30		1.2
	РМ	0.5-44		1.1
Cu	ССО	1.9-66.3	$C = a_0 + a_1 Int_{Cu}/Int_{Com}$ $C = a_0 + a_1 Int_{Cu}/Int_{Com} + a_2 (Int_{Cu}/Int_{Com})^2$ $C = a_0 + a_1 Int_{Cu}/Int_{Com} + a_2 (Int_{Cu}/Int_{Com})^2$	2.1
	СОС	4.1-205		2.3
	РМ	1.9-250		2.5
Zn	ССО	20.6-852	$C = a_0 + a_1 Int_{Zn}/Int_{Com} + a_2 (Int_{Zn}/Int_{Com})^2$	4.5
	СОС	33-426		5.1
	РМ	23-155		3.5
As	ССО	0.02-17.9	$C = a_0 + a_1 Int_{As}/Int_{Com}$ $C = a_0 + a_1 (Int_{As} - b_1 Int_{Pb})/Int_{Com} + a_2 ((Int_{As} - b_1 Int_{Pb})/Int_{Com})^2$ $C = a_0 + a_1 (Int_{As} - b_1 Int_{Pb})/Int_{Com} + a_2 ((Int_{As} - b_1 Int_{Pb})/Int_{Com})^2$	0.7
	СОС	2.3-180		2.2
	РМ	2-200		1.4
Pb	ССО	0.2-26.2	$C = a_0 + a_1 Int_{Pb}$	1.6
	СОС	0.5-45.3		1.7
	РМ	0.4-43.0		1.9

Примечание: *Int* – интенсивность аналитической линии; *IntCom* – интенсивность некогерентно рассеянного излучения анода рентгеновской трубки (RhK α Compton)

На рисунке 1.1.5 представлены диаграммы содержаний элементов, полученные с использованием различных градуировочных моделей. Видно, что результаты распределены асимметричны: большинство значений соответствуют образцам с относительно низким и средним содержанием. Вариации содержаний элементов в загрязненных растениях значительные: для Cr, Ni и Pb значения изменяются в 3.7-4.5 раза, а для Cu, Zn и As – в 12-18 раз. Медианные результаты РФА, полученные для большинства элементов, исключая медь, с помощью ССО и РМ, близки к медианным результатам, полученным методами ААС и МС-ИСП. Минимальные значения содержаний, полученные с помощью этих наборов, также близки к опорным значениям.

Таким образом, градуировочные модели, построенные по растительным и биологическим ССО и РМ, могут применяться для определения невысоких содержаний Cr, Ni, Cu, Zn, As и Pb в загрязненных растениях. При использовании градуировочной модели, построенной с помощью синтетических образцов относительные отклонения от опорных

значений достигали 20-30 %, что, вероятно, связано с погрешностями пробоподготовки. Наилучшее согласие между результатами для методов сравнения и РФА было получено при использовании градуировки, созданной с помощью РМ, эта модель предпочтительна при определении высоких содержаний элементов. Таблица 1.1.5 демонстрирует сходимость результатов РФА ВД с использованием градуировочных РМ с данными ААС. Среднее содержание и стандартные отклонения являются результатом трех повторных определений. Как видно, получено хорошее согласие между сравниваемыми данными.

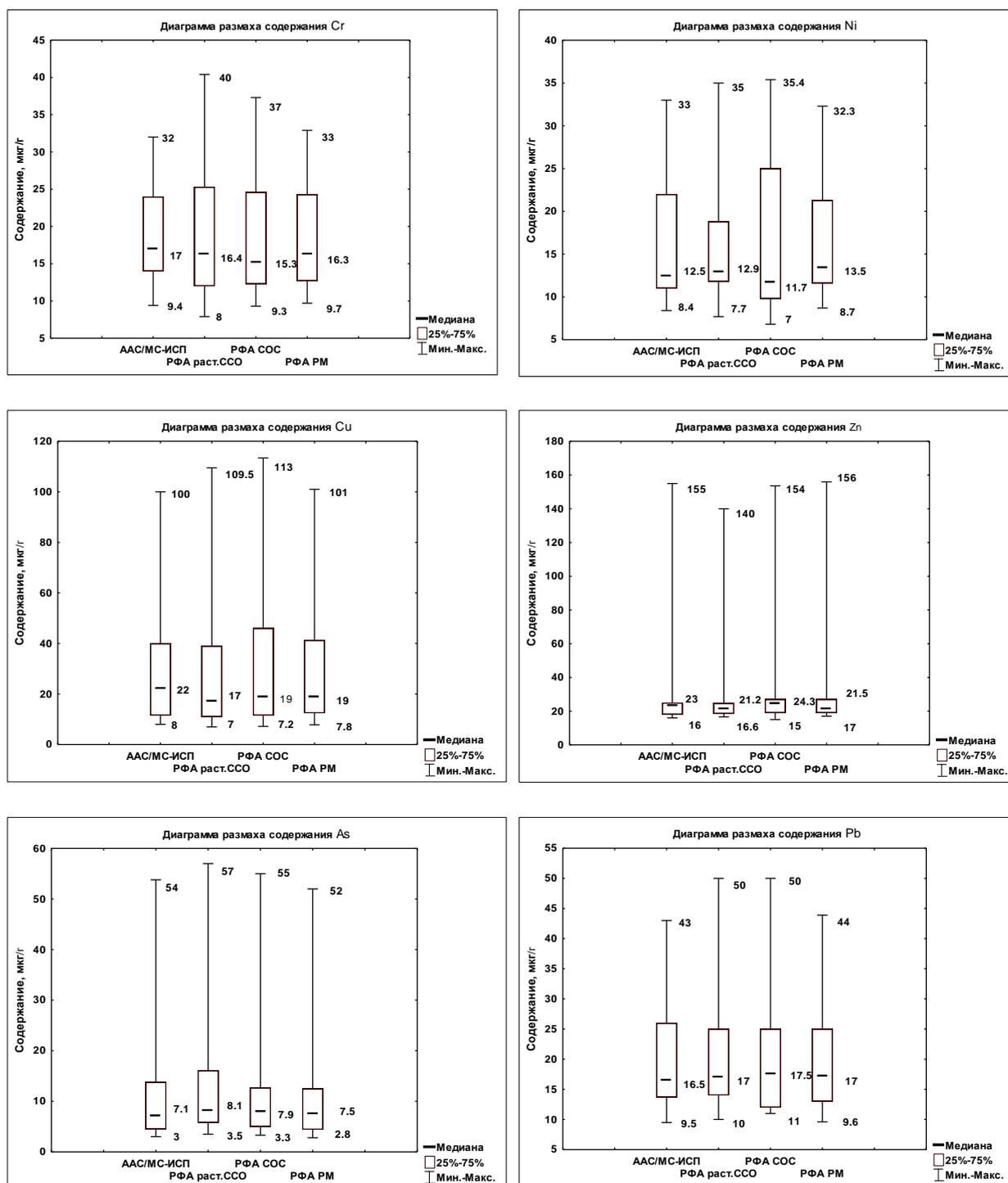


Рисунок 1.1.5 – Диаграммы содержаний элементов, полученные с помощью разных градуировочных моделей, в сравнении с данными методов ААС и МС-ИСП

Таблица 1.1.5 – Сравнение содержаний элементов, полученные методом РФА с применением РМ при построении градуировочной зависимости, и результатами ААС

Элемент	Содержание, мкг/г					
	<i>C_{РФА}</i>	<i>C_{ААС}</i>	<i>C_{РФА}</i>	<i>C_{ААС}</i>	<i>C_{РФА}</i>	<i>C_{ААС}</i>
Cr	11±3	9±6	17±5	17±9	25±6	26±11
Ni	13±5	12±7	26±8	24±14	32±9	33±18
Cu	19±7	22±13	34±10	35±20	61±14	58±34
Zn	37±10	42±24	93±18	91±45	156±23	155±75
As	13±3	14±8	42±6	41±24	52±7	54±32
Pb	14±6	15±9	19±6	21±13	44±8	43±25

Подводя итог проведенных исследований, необходимо отметить, что наилучшую точность определения содержаний Cr, Ni, Cu, Zn, As и Pb в загрязненных растениях методом РФА обеспечивает градуировочная модель, созданная с помощью РМ (образцов загрязненных растений, предварительно проанализированных другими аналитическими методами) и ССО растений. Однако, подготовка РМ требует значительных затрат времени и реактивов. Модели, основанные на использовании только растительных ССО и синтетических ОС, также могут быть использованы для определения элементов в загрязненных растениях, однако результаты РФА будут содержать более высокие погрешности. Применение специальных стратегий градуировки при РФА загрязненных растений зависит от набора определяемых элементов, их содержания в образце и цели исследования.

1.1.3 Рентгеноспектральный анализ медицинских растений в публикациях российских авторов

При изучении химического состава лекарственных растений требуются методики с высокими показателями точности, правильности и информативности определения элементов для обеспечения надежного контроля безопасности и эффективности растительного сырья и изготавливаемых из него препаратов. Среди прочих аналитических методов рентгеноспектральный анализ привлекателен для этих целей, прежде всего в силу простой пробоподготовки, многоэлементности и приемлемых затрат по времени и реактивам [19].

Авторы обзора проанализировали статьи, опубликованные российскими авторами за последние 20 лет и описывающие применение различных вариантов РФА: РФА ВД (34 публикации), РФА ЭД (23 публикации), РФА СИ (29 публикаций) и РФА ПВО (4 публикации), а также методов РСМА и СЭМ (3 публикации). Только 55 % рассмотренных работ представляют достаточно полную информацию об использованных процедурах пробоподготовки и измерений, метрологических оценках и полученных результатах. Однако возникли вопросы к авторам примерно в 10 процентах этих публикаций, связанные

с высокими содержаниями некоторых следовых элементов в растениях из естественных мест произрастания (Таблица 1.1.6), поскольку не все публикации содержали информацию о контроле правильности данных. Например, содержание Pb, Nb, Y, V, Co и др. было дано, как $n \times 10^{-3}$ мас. % и выше.

Таблица 1.1.6 – Содержания элементов в лекарственных растениях по данным обзора [20]

Элемент	Диапазон содержания, установленные с помощью			
	РФА ВД	РФА ЭД	РФА СИ	РФА ПВО
B, мкг/г		23.2–27.5		
Na, мас. %	0.0011–0.314	0.132–1.121		
Mg, мас. %	0.057–0.780	0.025–0.553		0.1487–0.4711
Al, мас. %	0.002–0.477	0.0032–0.104		
Si, мас. %	0.010–0.936	0.0019–0.145		
P, мас. %	0.047–0.595	0.0483–0.352		0.2497–0.5083
S, мас. %	0.071–0.473	0.0365–0.268	0.1–0.3	0.3057–1.84
Cl, мас. %	0.009–1.54	0.067–0.70	0.1–0.6	0.0448–0.2396
K, мас. %	0.339–5.37	0.040–7.2428	0.27–4.31	1.022–8.29
Ca, мас. %	0.23–2.63	0.01–2.958	0.0298–2.6	0.353–0.84
Sc, мкг/г			0.005–0.01	
Ti, мас. %	0.0003–0.0226	0.0010–0.0182	0.0001–0.1288	0.00044–0.0014
V, мкг/г		10–40	0.02–22	0.8–2.2
Cr, мкг/г	1–16.2	0.18–123.8	0.2–99	1.0–2.4
Mn, мас. %	0.0010–0.107	0.0005–0.450	0.00038–0.0623	0.0008–0.200
Fe, мас. %	0.004–0.233	0.0036–0.900	0.0048–0.5148	0.0096–0.0327
Co, мкг/г		1–7.58	0.01–49	1.4–4.2
Ni, мкг/г	1.2–12	1.0–15.0	0.18–77	2.5–12.6
Cu, мкг/г	4.5–31.6	0.46–79	1.7–44	3.9–33.8
Zn, мкг/г	8.9–152	3.6–700	5.6–257	20–62
Ga, мкг/г			0.07–0.9	
As, мкг/г			0.02–2.6	
Se, мкг/г		0.16–1.09	0.04–1.0	
Br, мкг/г	1–26.6	1.5–3.6	0.1–89	1.8–6.2
Rb, мкг/г	3–163	3.3–63	1.0–39	2.8–166
Sr, мкг/г	17–227	0.7–130	3.5–400	10.6–730
Y, мкг/г			0.04–44	
Zr, мкг/г	1–4.4	2–20	0.1–620	
Nb, мкг/г			0.06–14	
Mo, мкг/г		0.6–3.7	0.01–21.4	
Ag, мкг/г		0.05–0.07		
Cd, мкг/г		1.0*		
Sn, мкг/г		0.2–6.3		
I, мкг/г	0.08–0.21	0.13–0.45	0.3–1.8	
Cs, мкг/г		0.1*		
Ba, мкг/г	3–154	0.9–130		8.9–63.2
La, мкг/г		0.3–34		
Ce, мкг/г		1.2–110		
Hg, мкг/г		0.1–0.8	0.07–1.6	
Pb, мкг/г	0.12–11	0.34–15.1	0.1–44	2.1–40
Bi, мкг/г	102–193*		0.07–2.6	
Th, мкг/г		0.1–0.3	0.16–2.4	
U, мкг/г		0.5–3.3	0.15–2.2	

Примечание: * – в публикациях даны только нижние границы содержания; ** – содержание в мг/г

Наборы определяемых элементов и диапазоны содержаний существенно различаются в зависимости от используемого варианта РФА (Таблица 1.1.6). Так, РФА ЭД и РФА СИ показывают более широкие возможности при определении более 30 микро- и следовых элементов по сравнению с другими вариантами. Нижние границы определяемых содержаний для этих вариантов начинаются с нескольких мкг/г и ниже, в том числе десятые и сотые доли мкг/г. Возможности определения элементов от Na до P в растениях методами РФА СИ и РФА ПВО ограничены, по сравнению с РФА ВД и РФА ЭД. Список элементов, определяемых РФА ВД, включает макро-, микро- и некоторые следовые элементы, всего более 20 (Таблица 1.1.6). В публикациях по РФА ПВО представлены данные для 20 элементов. Следует отметить, что при РФА СИ и РФА ПВО анализ малых навесок обуславливает недостаточную представительность и однородность материала, что увеличивает погрешности определения следовых элементов.

Показаны возможности РФА ВД и РФА ЭД при изучении форм вхождения элементов в растения через определение составов фракций, извлеченных из растений, и синтезированных элементоорганических соединений [21-24]. Таких работ мало в отечественной литературе, хотя это важный вопрос, поскольку живыми организмами усваиваются только родственные соединения элементов. Следует надеяться, что разработки подходов в РФА для изучения форм нахождения элементов в растениях будут продолжены.

Анализ литературы показал, что около 40 % публикаций предоставляют данные с недостаточным уровнем достоверности. В большей части аналитических работ отсутствует контроль результатов, статьи опубликованы в журналах неаналитического профиля (биологической, медицинской, экологической направленности). Эти публикации малоинформативны, в них отсутствуют описание процедур приготовления образцов к измерениям, способы расчета концентраций и метрологические показатели, что не позволяет гарантировать надежность и достоверность данных.

В Российской Федерации в официальной и народной медицине используют чуть более 2000 [25] из известных 350 000 видов растений [26]. Таким образом, база данных по составу лекарственных растений в настоящее время содержит сравнительно небольшой объем информации, и требуются дальнейшие совместные исследования аналитиков и медиков по изучению новых видов для пополнения знаний о лекарственных растениях.

1.1.4 Идентификация сульфатных и карбонатных минералов меди в медных рудах по $K\beta$ -серии рентгеновского эмиссионного спектра

Рентгенофлуоресцентный метод анализа широко используется для определения элементного состава руд различных типов, в том числе медных [27, 28]. Для детального качественного и количественного определения минерального (фазового) состава медных руд обычно используют метод рентгеновской порошковой дифрактометрии [29, 30]. Однако было показано, что форма и положение максимума некоторых линий рентгеновского эмиссионного спектра чувствительна к характеру химической связи [31], и, следовательно, потенциально может быть использована с целью оценки форм вхождения меди в рудах. В работе [32] было отмечено, что наибольшему влиянию характера химической связи подвержены параметры так называемой последней эмиссионной линии, обусловленной переходами с внешних (валентных) уровней, участвующих в образовании химической связи; для K -серии эмиссионных рентгеновских спектров переходных металлов такой линией является $K\beta_5$, обусловленная переходом с валентной $M_{4,5}$ оболочки. В литературе описан успешный опыт использования относительной интенсивности этой линии для оценки валентного состояния и форм вхождения железа и марганца в рудных объектах [33-35]. В сравнении с упомянутыми элементами, параметры линий K -серии рентгеновского эмиссионного спектра меди изучены не так подробно. В работе [36] была изучена K -серия рентгеновского эмиссионного спектра меди для металлической меди в сравнении с квантовомеханическими расчетами вкладов отдельных подуровней и соответствующих переходов. В работе [37] кроме металлической меди были также изучены спектры ее соединений (оксид, хлорид, сульфид и др.): отчетливо наблюдались отличия формы спектральных линий в области линии $CuK\beta_5$ в спектрах оксида двухвалентной меди и гидрокарбонатных минералов малахита и азурита; в работе [38] также было отмечено различие отношения интенсивностей линий $CuK\beta_5$ и $CuK\beta_{1,3}$ для металлической меди, оксида двухвалентной меди и сульфида одновалентной меди. В работе [39] было показано различие для отношения интенсивностей линий $CuK\beta_5$ и $CuK\beta_{1,3}$ для образцов металлической меди, оксидов одновалентной и двухвалентной меди. Упомянутые работы были выполнены на оборудовании, обеспечивающей высокое разрешение спектров: работа [37] была проведена в европейском центре синхротронных исследований на установке с разрешением 0.9 эВ, работа [38] – на кристалл-дифракционном спектрометре специальной конструкции с разрешением 8.94 эВ. Такое разрешение обычно не доступно для распространенных коммерческих рентгенофлуоресцентных спектрометров, используемых для элементного анализа (разрешение таких спектрометров обычно более 30 эВ на линии

$\text{CuK}\beta_{1,3}$). В настоящей работе проведена оценка возможности идентификации минеральных форм меди в медных рудах на рентгенофлуоресцентном спектрометре с относительно невысоким энергетическим разрешением.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были отобраны образцы из зоны окисления одного из крупнейших в России Удоканского месторождения меди, представленной рядом минералов и минеральных видов [30, 40], среди которых можно отметить сульфиды (халькозин Cu_2S , борнит Cu_5FeS_4 , халькопирит CuFeS_2), гидрокарбонаты (малахит $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), азурит $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ и гидросульфаты (брошантит $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, антлерит $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$); встречается также самородная медь. По данным исследования методом рентгеновской порошковой дифрактометрии были выбраны образцы медных руд (рисунок 1.1.6), содержащие медь в различных минеральных формах:

- Сульфидные минералы (преимущественно халькопирит (60 %)) – «Сульфидная руда»;
- Сульфатные минералы (преимущественно антлерит (30 %) и брошантит (10%)) – «Сульфатная руда»;
- Сульфатные минералы (преимущественно антлерит) с примесью малахита (~5 %) – «Сульфатно-карбонатная руда».

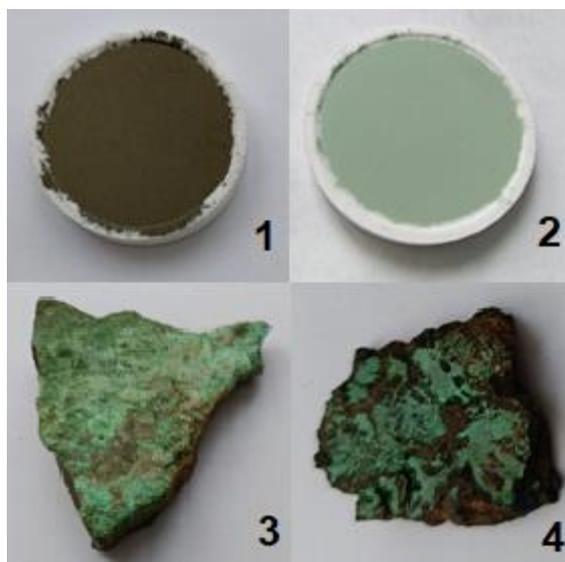


Рисунок 1.1.6 – Изображения образцов, 1 – спрессованная таблетка образца сульфидной руды, содержащей халькопирит. 2 – спрессованная таблетка образца сульфатной руды, 3 – медная руда, 4 – малахит в горной породе

Фазовый состав выбранных образцов представлен также другими рудными (например, пирит) и силикатными минералами, не содержащими меди в аналитически значимых количествах. Для измерения на спектрометре образцы были измельчены и спрессованы на подложке из борной кислоты при усилии 10 кН. Также были исследованы

металлический медный диск и шлиф образца горной породы размером приблизительно 3 см. (образец 4 на рисунке 1.1.6) месторождения Южного Урала.

Аппаратура и условия измерения. Измерения выполнены на рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия), оснащённом рентгенооптической схемой Соллера и рентгеновской трубкой с родиевым анодом. Измерения спектров в области K-серии меди проводили с использованием кристалла-анализатора фторида лития LiF(220), коллиматора с угловой расходимостью 0.12° и сцинтилляционного детектора. Измерения проводили при напряжении на трубке 50 кВ и силе тока, выбранной таким образом, чтобы скорость счета на пике линии не превышала 10 кимп/с, чтобы уменьшить влияние мертвого времени детектора при измерении отношения интенсивностей, отличающихся более чем в 10 раз. Время записи спектра одного образца составляло 5-15 мин в зависимости от скорости счета. Определение минерального состава порошковых проб проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием никелевого фильтра первичного CuK α излучения рентгеновской трубки, которая работала при напряжении 30 кВ и силе тока 20 мА.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1.1.7 приведен спектр образца металлической меди в области CuK β -линии. Для описания формы пиков при декомпозиции спектра использовали псевдо-функцию Фойгта, представляющую собой линейную комбинацию функций Гаусса и Лоренца, рекомендованную в работе [41] для описания пиков линий, измеренных с помощью кристалл-дифракционного спектрометра, которая позволила выделить три основные составляющие (энергии переходов приведены согласно базе данных [42]): линии CuK $\beta_{1,3}$ (переход K-M $_{2,3}$, 8905 эВ) и CuK β_5 (K-M $_{4,5}$, 8977 эВ), а также линию в области 8860 эВ, которую не удалось интерпретировать (далее обозначенную как CuK β^x).

Величина отношения интенсивностей линий CuK β^x и CuK $\beta_{1,3}$ для приведенного на рисунке 1.1.7 спектра составила 0.089, величина отношения интенсивностей линий CuK β_5 и CuK $\beta_{1,3}$ - 0.008, что близко к величине 0.00751, измеренной в работе [38]. Величина отношения интенсивностей линий CuK β^x и CuK $\beta_{1,3}$ на порядок выше отношения интенсивностей линий CuK β_5 и CuK $\beta_{1,3}$, именно изменение интенсивности линии CuK β^x обуславливает изменение формы спектра, которое далее рассматривается более подробно.

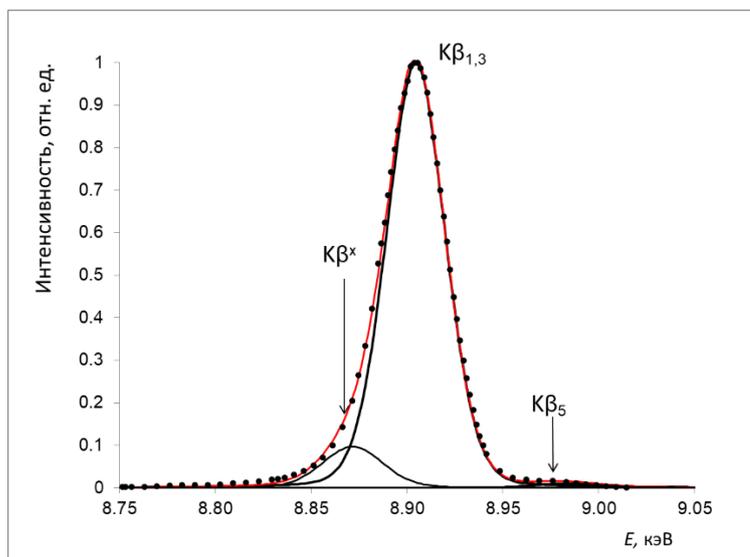


Рисунок 1.1.7 – Рентгеновский спектр в области $\text{CuK}\beta$ -линии металлической меди. Точки – результаты измерения. Сплошные линии – результат декомпозиции на три пика: линии $\text{CuK}\beta_{1,3}$, $\text{CuK}\beta_5$ и $\text{CuK}\beta^x$ (черные линии), суммарный спектр (красная линия)

На рисунке 1.1.8 приведено сравнение $\text{CuK}\beta$ -линии рентгеновского эмиссионного спектра меди для образцов, содержащих разные минеральные формы меди: малахит (шлиф минерала в горной породе) и халькопирит (спрессованный образец сульфидной руды). Смещение положения максимума пика по шкале энергии, обусловленное различием химической связи меди с сульфидным и карбонатным анионами, составило 3.5 эВ.

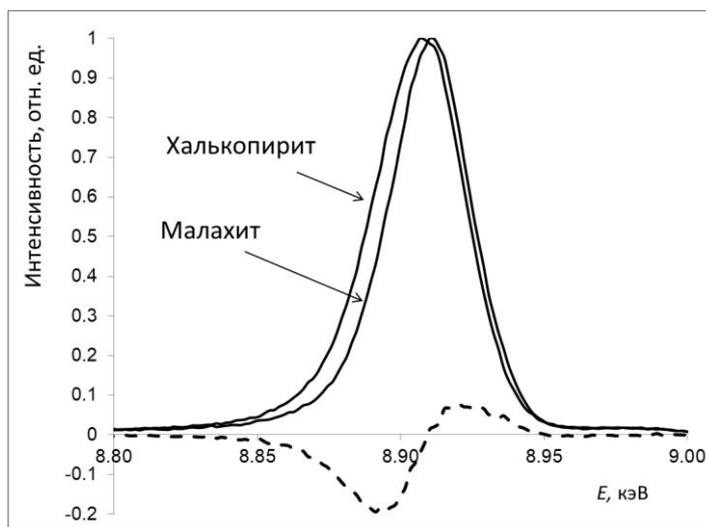


Рисунок 1.1.8 – Рентгеновские эмиссионные спектры образцов малахита и халькопирита в области $\text{CuK}\beta$ -линии (сплошные линии), спектр их разности (пунктирная линия)

На приведенном разностном спектре (рисунок 1.1.8), полученном путем вычитания интенсивностей спектра халькопирита из интенсивностей спектра малахита в каждом положении энергии, величина максимума составила 0.2. Такое различие может быть надежно зарегистрировано даже в условиях невысокого разрешения спектрометра.

На рисунке 1.1.9 представлены разностные спектры в области $\text{CuK}\beta$ -линии образцов минерала малахита и выбранных образцов медных руд, полученные путем вычитания из

интенсивностей спектров соответствующих образцов интенсивностей спектра металлической меди в каждом положении энергии.

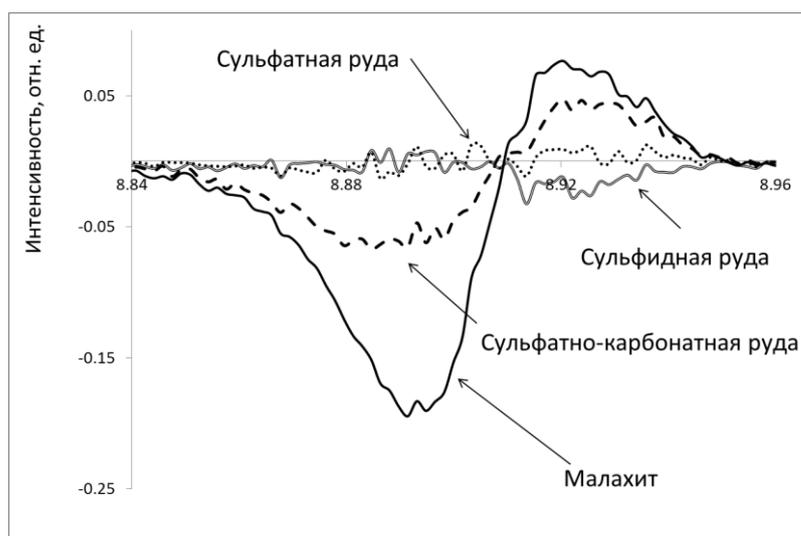


Рисунок 1.1.9 – Разностные спектры в области $\text{CuK}\beta$ -линии рентгеновского эмиссионного спектра меди для образцов минералов и медных руд (ось абсцисс соответствует металлической меди)

В таблице 1.1.7 приведены отношения интегральной интенсивности пиков линий $\text{CuK}\beta^x$ и $\text{CuK}\beta_{1,3}$, рассчитанные по результатам процедуры декомпозиции с помощью псевдо-функции Фойгта [41] для выбранных в исследовании образцов. Погрешность отношения, рассчитанная из статистики счета импульсов в положении максимума пиков $\text{CuK}\beta^x$ и $\text{CuK}\beta_{1,3}$ составила величину менее 2 % отн.

Таблица 1.1.7 – Отношение интегральной интенсивности пиков линий $\text{CuK}\beta^x$ и $\text{CuK}\beta_{1,3}$ для образцов металлической меди, медных руд и минерала малахита

Образец	Отношение интенсивностей линий $\text{CuK}\beta^x$ и $\text{CuK}\beta_{1,3}$
Металлическая медь	0.089
Сульфидная медная руда	0.095
Сульфатная медная руда	0.106
Сульфатно-карбонатная медная руда	0.067
Малахит	0.043

Из данных таблицы 1.1.7 и рисунка 1.1.9 следует, что величина отношения интенсивностей линий $\text{CuK}\beta^x$ и $\text{CuK}\beta_{1,3}$ для малахита существенно отличается от таковой для металлической меди и образцов сульфидных и сульфатных медных руд. Вариации величины отношения интенсивностей линий $\text{CuK}\beta^x$ и $\text{CuK}\beta_{1,3}$ для образцов сульфидных и сульфатных руд сопоставимы с трехкратной погрешностью измерения (6 % отн.), поэтому сульфатные и сульфидные минералы меди не могут быть надежно отделены от металлической меди, а также идентифицированы при совместном присутствии с помощью анализа спектров в области $\text{CuK}\beta$ -линии. На рисунке 1.1.9 разностный спектр малахита отличается от разностных спектров образцов сульфидной и сульфатных руд, при этом разностный спектр образца сульфатной руды с примесью малахита занимает

промежуточное положение между спектрами минерала малахита и образца сульфатной руды без примесей других содержащих медь минералов, а согласно таблице 1.1.7 величина отношения интенсивности пиков линий $\text{CuK}\beta^x$ и $\text{CuK}\beta_{1,3}$ лежит между величинами для малахита и образца сульфатной руды.

Кроме того, был исследован образец руды месторождения Удокан размером примерно 4 см, представляющий собой темно-серую породу с плоской поверхностью, покрытой зеленым минеральным слоем (образец 3 на рисунке 1.1.6). Поскольку минералы меди содержатся в тонком поверхностном слое, анализ измельченного образца методом рентгеновской порошковой дифрактометрии оказывается не информативен. Визуально зеленый цвет поверхности может быть идентифицирован как малахит или сульфатные минералы (брошантит, антлерит). Полученная для образца величина отношения интенсивностей линий $\text{CuK}\beta^x$ и $\text{CuK}\beta_{1,3}$ 0.093 согласно данным таблицы 1.1.7 позволила идентифицировать основную форму присутствия меди как сульфатную, что было подтверждено отсутствием реакции с соляной кислотой.

1.2 Рентгеноструктурный анализ. Исследование кристаллохимических особенностей и фазовой стабильности минералов, зависимости от температуры и механизмов их структурной деформации с использованием высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции

Минералы группы боросиликатов, относящиеся к щелочным, щелочноземельным и редкоземельным элементам, возникшие в щелочных породах, обладают рядом кристаллохимических характеристик и демонстрируют высокую термическую и химическую устойчивость. Эти свойства делают их ценными для различных промышленных применений. Исследование состава и свойств таких минералов имеет значительное научное и практическое значение.

Боросиликаты имеют структурное сходство с алюмосиликатами, обе группы характеризуются замещением части атомов Si^{4+} в тетраэдрах на трехвалентные атомы. Однако в алюмосиликатах кремний замещается более крупными атомами, в то время как в боросиликатах – меньшими (по [43]: $R[4]\text{Si}^{4+} = 0.26 \text{ \AA}$, $R[4]\text{Al}^{3+} = 0.39 \text{ \AA}$, $R[4]\text{B}^{3+} = 0.11 \text{ \AA}$). Конденсация структурных единиц боросиликатов аналогична процессу в силикатах, где боро- и кремнекислородные тетраэдры соединяются, образуя каркас [44]. При соотношении $\text{B}:\text{Si} \leq 1$ атомы В и Si имеют тетраэдрическую координацию, тогда как треугольная координация наблюдается при соотношении $\text{B}:\text{Si} \geq 1$, с возможным сочетанием обеих координаций при $\text{B}:\text{Si} > 1$. Структурная химия В и Si, связанных с кислородом, весьма схожа. Группы BO_3 , BO_4 и SiO_4 склонны к полимеризации, что ведет к структурному усложнению обоих типов соединений [45]. Изучение термического поведения

боросиликатов важно для понимания их кристаллических структур и термоупругости, а также влияния процессов упорядочения и разупорядочения на электронные и оптические свойства. Исследование анизотропии процессов расширения и сжатия помогает оптимизировать механические свойства материалов. Глубокое понимание термического поведения боросиликатов способствует разработке новых функциональных материалов и совершенствованию производственных процессов.

Объекты и методы исследования. Стиллиуэллит-(Ce) и ридмерджнерит, используемые для данного исследования, были взяты из пород щелочного массива Дара-й-Пиоз (Таджикистан). Ридмерджнерит (NaBSi_3O_8) – редкий каркасный боросиликат, относящийся к группе полевых шпатов. Боросиликат стиллуэллит-(Ce), CeBSiO_5 , состоит из спиралеобразных цепочек тетраэдров (BO_4), связанных общими вершинами и обранных тетраэдрами (SiO_4), имеющими два общих угла с соседними тетраэдрами, а крупные ионы редкоземельных элементов, координированные атомами кислорода, образуют полиэдрические цепочки.

При пересчёте результатов химического исследования формулы изучаемых минералов будут иметь вид: $(\text{Ce}_{0.53}\text{La}_{0.34}\text{Nd}_{0.11}\text{Pr}_{0.03}\text{Sm}_{0.01})\text{B}_{0.98}\text{Si}_{0.99}\text{O}_5$ и $\text{Na}_{0.82}\text{B}_{1.02}\text{Si}_{3.02}\text{O}_8$.

Для изучения высокотемпературного поведения порошковых образцов использовалась порошковая рентгеновская дифрактометрия с использованием автоматического рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE с геометрией Брэгга-Брентано на воздухе с Cu-K α излучением при напряжении 40 кВ и силе тока 40 мА. В качестве нагревательного устройства использовалась камера НТК16.

Экспериментальная методика для изучения температурного поведения порошков минералов предусматривала запись дифрактограмм в диапазоне между 10 и 60° 2 θ с размером шага 2 θ –0.02° и временем экспозиции 1 с на шаг. Температурный шаг скорости ступенчатого нагрева до 750°C и последующего охлаждения до комнатной температуры составлял 50°C/мин с дискретными ступенями 50°C.

Параметры элементарной ячейки уточнялись с помощью программного пакета TOPAS 4.2 [46]. Коэффициенты тензора теплового расширения и ориентация главных осей тензора относительно кристаллографических осей определялись с использованием программы TEV [47].

Результаты и обсуждение. В ходе эксперимента по нагреванию и охлаждению образца стиллуэллита-(Ce) параметры элементарной ячейки не вернулись к исходным значениям: параметры *a* и *c* уменьшились на 0.29% и 0.27% соответственно, а объем составил 99.15% от первоначального. Соотношение значений параметров *a/c* является чувствительной характеристикой фазового перехода в структуре стиллуэллитового типа

[48]. Температурный диапазон, в котором происходит фазовый переход (400–450 °С), чётко определяется по Рисунку 1.2.1: постепенно увеличивающееся до 400 °С значение параметра a при 450 °С резко снижается на 0.07%, тогда как величина параметра c возрастает на 0.13%. Обратный полиморфный фазовый переход из пространственной группы $P3_12$ в $P3_1$ происходит при охлаждении в интервале температур 450–350 °С.

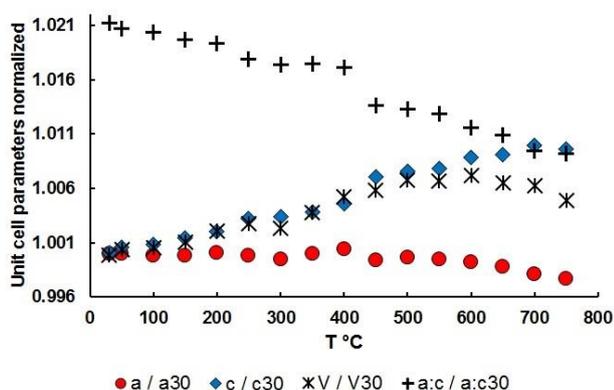


Рисунок 1.2.1 – Нормализованные (по отношению к измеренным при 30 °С) параметры элементарной ячейки, объем и соотношение значений параметров a/c для исследуемого стиллуэллита-(Ce) в зависимости от температуры

Различия в термическом поведении исследуемого образца по сравнению с более ранним исследованием [49] проявились при температурах выше 600 °С. При 700 и 750 °С в исследуемом стиллуэллите-(Ce) наблюдается изотропное сжатие в направлениях, перпендикулярных оси c (Рисунок 1.2.2).

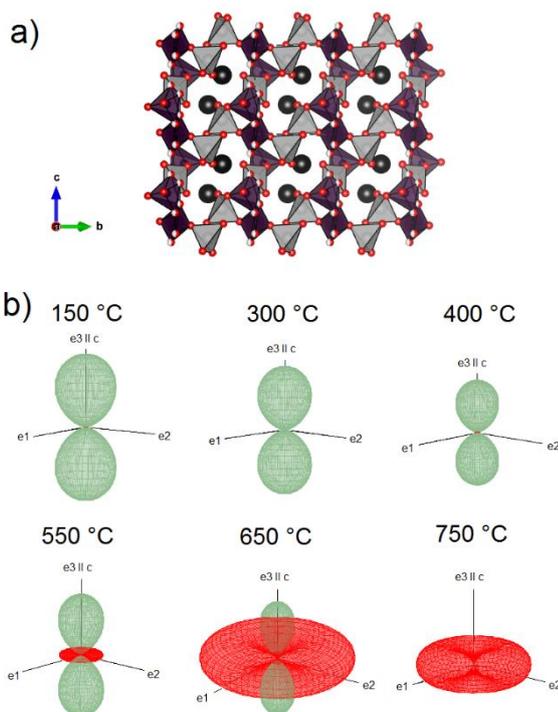


Рисунок 1.2.2 – Кристаллическая структура стиллуэллита-(Ce) в проекции вдоль оси a (a) и ориентировка фигуры тензоров термического расширения/сжатия относительно этой проекции (b)

Согласно литературным данным [49] деформация структуры в этом направлении простирая бесконечных цепочек (параллельно винтовой оси) всегда положительна, при этом между 600 и 750 °С наблюдается слабо выраженная область отрицательного теплового расширения в перпендикулярном направлении. В нашем эксперименте указанное температурное сжатие начинается при температуре около 400-450 °С, усиливается при 550 °С и продолжается до 750 °С, при этом процесс расширения вдоль *c* постепенно ослабевает (Рисунок 1.2.2).

Согласно данным тех же авторов [49], при температуре выше 400 °С отмечено замедление термического расширения REE-полиэдра, что связывается с частичным окислением церия, основного редкоземельного элемента в составе стиллуэллита-(Ce). Также показано, что температура перехода от разупорядоченного состояния к упорядочению увеличивается с уменьшением размера лантаноида. Упорядоченная фаза имеет симметрию $P3_12$, в то время как для неупорядоченной фазы наблюдается неопределенность с возможными группами $P3_1$ и $P3_12$. Отрицательное объемное расширение при высокой температуре может быть связано со структурной перестройкой (как и в случае синтетического аналога – окаямалита, которая связана с температурным В–Si разупорядочением в тетраэдрических позициях) и частичным окислением церия.

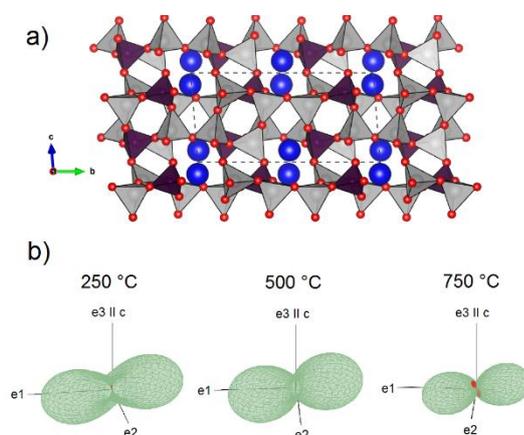


Рисунок 1.2.3 – Кристаллическая структура ридмерджерита в проекции вдоль оси *a* (а) и ориентировка фигуры тензоров термического расширения/сжатия относительно этой проекции (б)

Ранее установлено [50], что с повышением температуры параметры *a*, *b* и *c* элементарной ячейки ридмерджерита незначительно увеличиваются, в то время как углы α , β и γ уменьшаются. Результаты данного исследования (Рисунок 1.2.3) подтверждают эти выводы, при этом наименьшие изменения наблюдаются у параметра *c*, а наибольшее увеличение – у параметра *a* (Рисунок 1.2.4). Углы уменьшаются на 0.27%, 0.23% и 0.35% соответственно, что соответствует изменениям в диапазоне 0.26–0.32°. Термическое расширение ридмерджерита проявляет анизотропный характер, с наибольшими изменениями в компоненте деформации α_{11} . Объем элементарной ячейки при нагревании

до 750 °С увеличивается на 1.8% (Рисунок 1.2.4), а при охлаждении образца возвращается к исходному значению.

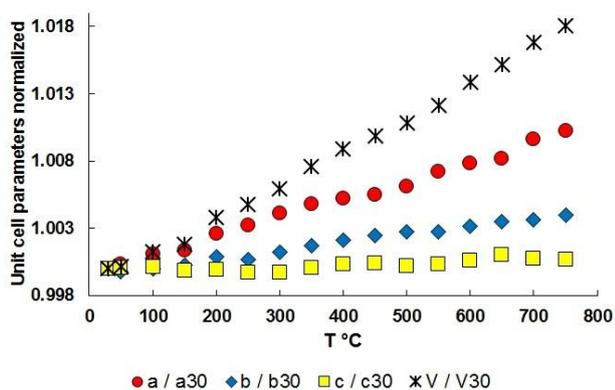


Рисунок 1.2.4 – Нормализованные (по отношению к измеренным при 30 °С) параметры элементарной ячейки и объем для изученного ридмерджнерита в зависимости от температуры

Замещение тетраэдрически координированных катионов влияет на сжимаемость полевых шпатов, а структуры с В-катионом демонстрируют меньшую сжимаемость по сравнению с Al-катионом [51]. Сходство значений углов $\langle T-O-T \rangle$ в альбите и ридмерджнерите позволяет объяснить различия в сжимаемости через различия в связывании В–O–Si и Al–O–Si. Изменения объема, связанные с углами T–O–T подтверждают выводы в работе [52] о неколлапсирующем характере каркасов полевых шпатов. Исследования в [53] показали, что искажение углов T–O–T определяет сжатие структур, что влияет на их механизмы в зависимости от химического состава катионов. В ридмерджнерите сжатие аналогично сжатию "низкого" альбита, хотя различия в радиусах и окружении катионов могут приводить к изменениям в углах T–O–T [54]. Таким образом, тетраэдрические катионы существенно влияют на модуль сжимаемости, а внекаркасные катионы определяют механизмы сжатия. Сохранение параметров искажения тетраэдров позволяет использовать каркасные модели для прогнозирования анизотропии, хотя их неточность может указывать на значительное изменение искажения тетраэдров [55].

Заключение. Результаты исследования термоупругого поведения порошковых образцов ридмерджнерита и стиллуэллита-(Ce) из щелочных пород массива Дара-й-Пиоз (Таджикистан) были подробно охарактеризованы и сопоставлены с ранее опубликованными данными. В ходе высокотемпературных *in situ* экспериментов были определены коэффициенты теплового расширения (α_{ij}) для исследуемых образцов в зависимости от температуры. Установлено, что ридмерджнерит и стиллуэллит-(Ce) имеют низкие значения теплового расширения по сравнению с данными по полевым шпатам и боросиликатам. Специфика их поведения объясняется комбинацией химического состава и особенностью каркасных и внекаркасных катионов в кристаллических структурах,

формирующих сложные трехмерные сетки из Si- и В-полиэдров. Эти структуры обладают высокой химической и термической стабильностью.

Особые свойства боросиликатов делают их ценными оптическими материалами. В частности, соединения с бором, активированные ионами редкоземельных элементов, эффективно преобразуют высокоэнергетическое излучение в видимый свет [56]. Широкая область составов стеклообразования и легко управляемые физические и химические свойства позволяют использовать боросиликатные стекла в таких областях, как бытовая и лабораторная посуда, ионные проводники и биомедицинские имплантаты для костной пластики и тканевой инженерии [57-59].

Соединения стиллуэллитового типа активно исследуются и применяются в материаловедении как стеклокерамика с сегнетоэлектрическими свойствами и люминофоры [49, 60-62]. Также отмечается потенциал ридмерджерита как оптического компонента в терагерцевой спектроскопии [63]. Уникальная химия и кристаллическая структура полевых шпатов делают их важным сырьем для керамической промышленности. Специально разработанная керамика на основе полевых шпатов демонстрирует многообещающие результаты в производстве плитки, диэлектриков и люминофоров. Результаты оптического исследования показывают, что ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce) с ионами Bi^{3+} могут служить перспективными люминофорами белого света и рентгеновскими люминофорами [64, 65].

Практическая значимость. Полученные результаты помогут глубже понять термическое поведение ридмерджерита и стиллуэллита-(Ce) при высоких температурах и могут быть полезны в электронике и разработке термохимически стабильных материалов.

1.3 Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ

1.3.1 Особенности определения состава палладиевых минеральных фаз микронных размеров методами электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии

Оценка состава минеральных включений микронных размеров, содержащих палладий и другие элементы платиновой группы, в рудах и рудопрооявлениях является необходимым этапом для выявления закономерностей проявления повышенных содержаний палладия и других ценных минеральных компонентов в рудных телах [66-68]. Для определения состава фаз микронных размеров широко используются метод сканирующей электронной микроскопии в сочетании с полупроводниковым детектором рентгеновского излучения и электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ с кристалл-дифракционными каналами регистрации рентгеновского спектра [69, 70].

Преимущества и ограничения методов СЭМ ЭД и РСМА подробно рассмотрены в работе [71]. При определении состава включений методами РСМА или СЭМ ЭД, размер которых сопоставим с областью генерации анализируемого рентгеновского излучения (1-5 мкм, в зависимости от условий возбуждения), аналитический сигнал содержит сигналы элементов включения и элементов окружающей сульфидной или силикатной матрицы. Это приводит к трудностям идентификации принадлежности примесей элементов исследуемой микрофазе или окружающей матрице. Размеры области генерации рентгеновского излучения зависят от таких параметров, как ускоряющее напряжение, размер фокусируемого электронного пучка, средний атомный номер облучаемой области поверхности. В литературе для уменьшения размера области локального анализа рекомендуют работу при пониженном ускоряющем напряжении электронного пучка (например, 5 кВ [72, 73]) меньше рекомендуемого производителями оборудования 15-25 кВ. В работе [74] предложен способ оценки содержания золота, серебра во включениях микронных размеров, основанный на корреляции содержания определяемого элемента в частице и содержания элементов окружающей матрицы. Частицы минералов палладия часто содержат элементы матрицы, например, Ni встречается в частицах палладиевых фаз и в окружающей матрице минерала пентладита [75-77]. Пожалуй, единственным способом оценки правильности в частицах микронных размеров остается близость суммы определяемых компонентов к 100 % [78]. Такая оценка, однако, не может быть удовлетворительной, если не установлена принадлежность примесей частице или матрице. Несмотря на многочисленные публикации, посвященные анализу палладиевых фаз в геологической литературе, например, в [79-82], погрешность определения палладия во включениях остается неопределенной.

Представленное исследование посвящено оценке факторов, влияющих на определение содержания палладия и сопутствующих элементов в соединениях с висмутом, теллуrom, сурьмой, во включениях микронных размеров в сульфидной окружающей матрице.

Объекты исследования. Объектами изучения являлись включения майченерита (PdTeBi), фрудита (PdBi_2) и некоторых других фаз палладия в матрицах минералов, таких как: халькопирит; пирротин; пентландит, диопсид, в образцах горных пород месторождения Медек Йиско-Тагульской платинометальной провинции [83]. Препараты для изучения были изготовлены в виде аншлифов из образцов горной породы.

Аппаратура и методы анализа. Измерения проводили на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMH (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, форма исследуемых включений, оценены их размеры и распределение в матрице сульфидных минералов. Идентификация элементного состава включений и основной окружающей матрицы была проведена на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 с помощью системы микроанализа AztecLive Advanced Ultim Max 40 с энергодисперсионным спектрометром (Oxford Instruments Analytical Ltd., Англия). Измерения выполнены при разных ускоряющих напряжениях 10, 15, 20 кВ и диаметре пучка 310, 180, 100 нм соответственно, поглощенном токе 4.4-4.6 нА, при увеличениях от 1690х до 18130х крат.

Метод матричной коррекции системы микроанализа Aztec опирается на модификацию метода XPP (см., например, в [84]).

Для расчета содержаний использованы заводская стандартизация и пользовательская стандартизация с использованием образцов сравнения из чистых металлов, сульфидных минералов известного состава, аттестованных как стандартные образцы предприятий ИГМ СО РАН. Использовали следующие СОП: чистые металлы для элементов Pd, Te, Bi; пирит FeS₂ для Fe, S; халькопирит CuFeS₂ для Cu; сплав FeNiCo для Co, Ni. При ускоряющих напряжениях 15, 20 кВ для элементов Fe, S, Co, Ni, Cu в качестве аналитических использовали K α -линии, для Pd, Te – L α -линии, для Bi – M α -линию. При ускоряющем напряжении 10 кВ для определения Cu была использована CuL α -линия.

Количественный анализ состава включений был проведен также на рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe JXA-8200 с помощью кристалл-дифракционных спектрометров. Измерения выполнены при ускоряющих напряжениях 10 и 20 кВ, токе зонда 20 нА, диаметре зонда 1 мкм. При ускоряющем напряжении 10 кВ регистрация интенсивностей аналитических L α -линий для элементов Fe, Co, Ni, Cu была выполнена с использованием кристалла-анализатора TAP, для Pd использован кристалл PETJ, для Te кристалл LIFH. Для SK α - и ViM α -линий использовали кристалл PETJ. При ускоряющем напряжении 20 кВ регистрация интенсивностей аналитических K α -линий для элементов Fe, Co, Ni была выполнена с использованием кристалла-анализатора LIF, для CuK α -линии использовали кристалл LIFH, для SK α -линии - кристалл PETJ. Регистрация интенсивностей аналитических L α -линий Pd была выполнена с использованием кристалла-анализатора PETJ, для TeL α -линии – LIFH, ViM α -линию регистрировали с помощью кристалла PETJ. Экспозиция измерения на пике аналитической линии составляла 10 с, в позициях фона измерение составляло 5 сек. с обеих сторон от пика линии. Расчет поправочных факторов на матричные эффекты и содержаний определяемых элементов

выполнен методом ZAF-коррекции в программном обеспечении микроанализатора Superprobe JXA-8200.

Оценка размера области генерации анализируемого излучения. На рисунке 1.3.1 приведено изображение частицы (PdSn) (рисунок 1.3.1б) в матрице халькопирита и результаты измерения на СЭМ ЭД MIRA 3 интенсивности PdL α -линии вдоль трека, пересекающего границу частицы и матрицы (CuFeS $_2$) (рисунок 1.3.1а) при ускоряющем напряжении 20, 15 и 10 кВ. Результаты измерения интенсивности нормированы на максимальную интенсивность в частице. Пунктирные линии на рисунке приблизительно соответствуют границе частицы для трех различных треков при различном напряжении. Точки на рисунке соответствуют результатам измерения, сплошные кривые – аппроксимация гладкой функцией гиперболического синуса. Зависимости интенсивности от расстояния вдоль трека (d) позволяют оценить размер области генерации анализируемого рентгеновского излучения Pd. Линейный размер области генерации (D) соответствует расстоянию от точки с максимальной интенсивностью до точки с минимальной интенсивностью, близкой к нулю. Измеренные таким образом размеры области генерации приведены в Таблице 1.3.1.

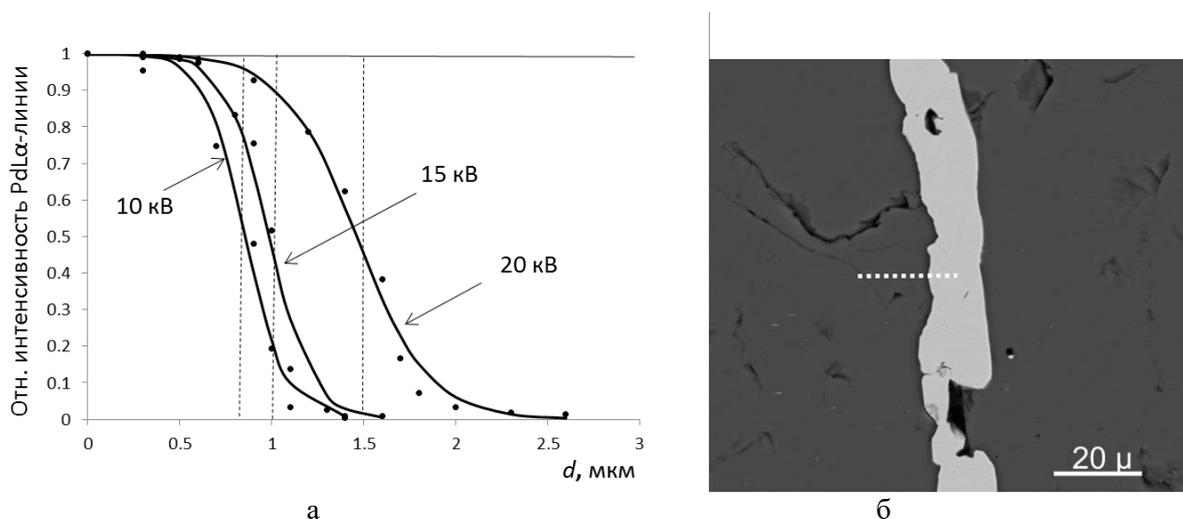


Рисунок 1.3.1 – Оценка области генерации рентгеновского излучения PdL α -линии:
 а – интенсивность линии PdL α в зависимости от удаленности фокуса пучка электронов от центра частицы; б – изображение в обратно рассеянных электронах частицы PdSn в матрице халькопирита

В таблице 1.3.1 приведены оценки области генерации в приближении точечного электронного зонда бесконечно малого размера, рассчитанные по формуле Кастена, приведенной в работе [72] и по формуле, предложенной в работе [85] для чистого палладия. Атомный номер Pd(46) не слишком отличается от атомного номера Sn(52), также содержащегося во включении, и расчетные оценки области генерации для Pd и Sn отличаются менее, чем на 10% отн.

Таблица 1.3.1 – Оценка размера области генерации PdL α -линии для частицы PdSn

Размер измеренный /расчётный, мкм	Размер области генерации в зависимости от ускоряющего напряжения			Оценка погрешности, % отн.
	20 кВ	15 кВ	10 кВ	
Измерения D	2.6	1.6	1.3	15
Расчет, формула [85]	1.9	1.2	0.6	Нет оценки
Расчет, формула [72]	2.0	1.2	0.5	
Расчет, М-К [85]	2.2	1.3	0.7	5
Диаметр пучка, D_e	0.1	0.18	0.30	Нет оценки

В таблице 1.3.1 приведены также данные расчетов методом Монте-Карло по алгоритму, описанному в работе [85]. Расчеты выполнены для энергии электронов, превышающей критическую энергию возбуждения PdL α -линии 3.173 кэВ. Результаты расчетов методом Монте-Карло удовлетворительно согласуются с расчетами по формулам. В нижней строке таблицы 1.3.1 приведен диаметр пучка при соответствующем ускоряющем напряжении на СЭМ MIRA 3. Суммарный расчетный размер области генерации с учетом диаметра пучка приближается к измеренному. Измеренный размер D больше рассчитанного в приближении точечного зонда, в особенности при ускоряющем напряжении 10 кВ. Заводские настройки СЭМ MIRA 3 предполагают работу при напряжении 20 кВ, обеспечивающим лучшие условия фокусировки электронного пучка. Это может служить объяснением увеличения различия между измеренной и расчетной областью генерации с уменьшением ускоряющего напряжения. Частицу можно считать «массивной», если ее размер превышает двукратный размер области генерации и частицы такого размера обеспечивают лучшую точность определения состава, поскольку методы матричной коррекции разработаны в предположении «массивного» образца. Таким образом, надежным можно считать определения содержания Pd в частицах минералов, содержащих Pd, Sb, Te, размер которых составляет более 5.2 мкм при напряжении 20 кВ, более 3.2 мкм при 15 кВ, и более 2.6 мкм при 10 кВ. Уменьшение ускоряющего напряжения не приводит к ожидаемому, рассчитанному по приведенным в литературе формулам [72, 85], уменьшению размера области локального анализа. Для частиц размером менее упомянутого выше, в спектре практически всегда будут присутствовать линии элементов матрицы, окружающей частицу, вследствие возбуждения электронами, не поглощенными в частице.

Влияние флуоресцентного излучения. Флуоресцентное излучение элементов окружающей матрицы, которое возбуждается тормозным и характеристическим излучением элементов включения [69, 70], будет присутствовать в спектре включения, даже если его размер превышает размер области генерации. Так, например, при определении состава включения Pd $_x$ Sb $_y$ в веществе матрицы минерала пентландита (FeNi) $_9$ S $_8$ (рисунок 1.3.2), тормозное излучение, возникающее в частице, будет возбуждать

флуоресценцию элементов матрицы Fe, Ni и S. Длина свободного пробега рентгеновского фотона тормозного спектра с энергией 10 кэВ (соответствует половине величины ускоряющего напряжения 20 кВ) в веществе частицы и в веществе матрицы пентландита, составляет приблизительно 10-15 мкм, и это излучение будет выходить из частицы, возбуждать флуоресценцию элементов Ni, Fe и S, которая будет зарегистрирована детектором. Это обстоятельство осложняет идентификацию принадлежности примесей элементов во включении или окружающей матрице. Доля флуоресцентного излучения, возбужденная тормозным излучением, по оценкам авторов [69, 70] составляет, например, 2-5% отн. для чистого Ni или Fe.

В таблице 1.3.2 приведены результаты определения состава частицы Pd_xSb_y размером приблизительно 9x5 мкм, окруженной матрицей пентландита (Pn), изображение которой приведено на рисунке 1.3.2. Измерения выполнены на СЭМ MIRA 3 при 20 кВ. В таблице 2 приведены диапазоны содержания элементов, определенные в 9 точках внутри области частицы, оценки среднего содержания, коэффициенты корреляции (R) между содержанием Pd и содержаниями других обнаруженных элементов, а также нормированный состав без учета элементов матрицы.

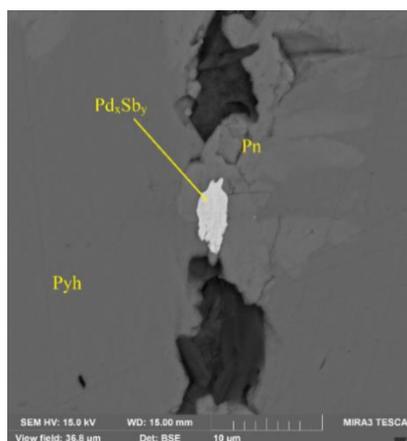


Рисунок 1.3.2 – Изображение в обратно рассеянных электронах частицы стибипалладинита (Pd_xSb_y) в матрице пентландита $(Ni,Fe)_9S_8$

Следует отметить, что нормированный состав частицы близок к составу стехиометрической фазы Pd_5Sb_2 (Stibiopalladinite [86]), упоминаемой в литературе. Оценки эффекта флуоресценции, возбужденной тормозным излучением, приводят к оценке величины эффекта для Ni – 3%, для Fe – 5%, для S – 1.5 %, отн. Эти величины сопоставимы с уровнем «обнаруживаемых» содержаний элементов матрицы в частице (таблица 1.3.2). Таким образом, принадлежность этих элементов примесям в частице не может быть надежно установлена. Кроме этого, высокие отрицательные коэффициенты корреляции между «обнаруженными» содержаниями элементов матрицы пентландита (Ni, Fe, S) и Pd также свидетельствуют о том, что эти элементы не входят в состав частицы.

Таблица 1.3.2 – Результаты определения состава частицы Pd_xSb_y

Элемент	Диапазон содержаний, мас. %	Среднее содержание, мас. %	R	Нормированные содержания, мас. %	Стехиометричный состав, мас. %
Pd	55.1 - 68.2	63.3	–	68.5±0.4	68.6
Sb	24.9 - 31.7	29.4	0.9977	31.5±0.4	31.4
Ni	0.33 - 4.02	1.3	-0.9519		
Fe	2.4 - 9.6	4.4	-0.9611		
S	0.47 - 6.3	2.4	-0.9907		

Идентифицировать примеси таких элементов как Fe, Cu, Ni позволяет использование в качестве аналитических линий K- и L-серии этих элементов, доступные для определения содержаний на кристалл-дифракционных спектрометрах JXA 8200. Энергии излучения L-серии Fe, Cu, Ni меньше 1 кэВ, такое излучение практически полностью поглощается в слое вещества менее 1 мкм и эффект флуоресценции, и «подсветка» излучением матрицы, находящейся под частицей, существенно подавлены. В качестве примера в таблице 1.3.3 приведены результаты определения содержаний элементов во включении, содержащем Pd, Te, Bi, в окружении сульфидной (халькопирит) и силикатной матрицы (диопсид), изображение которой приведено на рисунке 1.3.3. После знака (\pm) в таблице 1.3.3 приведено стандартное отклонение определений в 12 различных точках поверхности включения. Содержание серы и других элементов были на уровне или менее нижнего предела определения 0.1 мас. %. Из таблицы 1.3.3 видно, что при использовании в качестве аналитических K α -линий спектра обнаруживаются примеси Cu и Fe. Однако при использовании в качестве аналитических L α -линий содержания Cu и Fe уменьшаются в несколько раз и уровень содержания меньше погрешности определения и вблизи нижнего предела 0.1 мас. %. И, таким образом, присутствие элементов Cu и Fe в виде примесей в рассматриваемой фазе, содержащей палладий, не является надежно установленным. Содержание Ni, определенные с использованием линий K- и L-серии, близки (2.07 и 1.98 мас. %) и это свидетельствует о присутствии этого элемента во включении.

Таблица 1.3.3 – Содержания элементов во включении палладиевой фазы, определенные при 20 кВ на микроанализаторе JXA 8200

Элемент	Массовая доля, % / Аналитическая линия	
	Аналитические K α -линии для элементов Ni, Cu, Fe	Аналитические L α -линии для элементов Ni, Cu, Fe
Pd	20.07±0.37	20.40±0.43
Te	29.82±0.42	29.68±0.67
Bi	47.94±0.98	47.49±0.81
Ni	2.07±0.15	1.98±0.39
Cu	0.62±0.37	0.11±0.19
Fe	0.66±0.35	0.21±0.36
Сумма	101.1	99.9

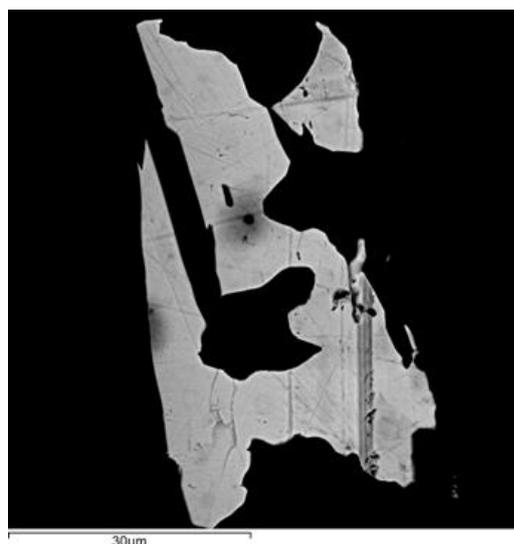


Рисунок 1.3.3 – Изображение в обратно рассеянных электронах частицы, содержащей Pd, Te, Bi в матрице халькопирита и в ассоциации с диопсидом

Сравнение результатов определения на различной аппаратуре. Для оценки неопределенности состава включений были сопоставлены результаты определения содержаний на различной аппаратуре – СЭМ ЭД MIRA 3 с системой Aztec и JXA 8200 с кристалл-дифракционными каналами. Как упоминалось ранее, приборы MIRA 3 и JXA 8200 имеют различное программное обеспечение количественного анализа.

Таблица 1.3.4 – Результаты определения содержаний в зерне стехиометрического состава PdBi₂ при ускоряющем напряжении 10, 15 и 20 кВ

Условия измерений / измеряемый элемент, мас. %		Pd	Bi	Сумма
Стехиометрический состав PdBi ₂		20.29	79.71	100
Микроанализатор JXA 8200, 20 кВ	Содержание	19.60±0.07	83.17±0.33	102.78
	Нормированный состав	19.07	80.93	100
	Отклонение от стехиометрии	-1.22	1.22	
СЭМ ЭД MIRA 3, 20 кВ	Содержание	22.63±0.16	79.79±0.20	102.42
	Нормированный состав	22.09	77.91	100
	Отклонение от стехиометрии	1.8	-1.8	
СЭМ ЭД MIRA 3, 15 кВ	Содержание	22.15±0.17	80.76±0.19	102.91
	Нормированный состав	21.52	78.48	100
	Отклонение от стехиометрии	1.23	-1.23	
СЭМ ЭД MIRA 3, 10 кВ	Содержание	22.27±0.46	80.48±0.28	102.75
	Нормированный состав	21.67	78.33	100
	Отклонение от стехиометрии	1.38	1.38	

В таблице 1.3.4 приведены результаты определения содержаний в частице фрудита (PdBi₂) (размер ~5x10 мкм), обнаруженной в изучаемых образцах в окружении минерала халькопирита (рисунок 1.3.4). Состав частицы (рисунок 1.3.4) близок к составу стехиометрической фазы минерала фрудита PdBi₂. Обнаруженные содержания Fe и Cu на уровне 1.5 мас. % при определении по K α -линиям рентгеновского спектра и менее 0.5 мас. % при определении по L-линиям были исключены из расчета состава. В таблице 1.3.4 приведены содержания, усредненные по четырем измерениям в различных

точках частицы и оценки стандартного отклонения. Приведены также нормированные значения содержаний и отклонения от содержаний, рассчитанных из стехиометрии минерала $PdBi_2$. Отклонения от стехиометрического состава составляют 1.2-1.8 мас. % и знак отклонения различен для случаев определения на микроанализаторе JXA 8200 и СЭМ MIRA 3. Методы матричной коррекции программного обеспечения обоих приборов приводят приблизительно к одинаковой абсолютной систематической погрешности для рассматриваемого вещества и условий определения. Как и ожидалось на основании приведенных выше оценок области генерации рентгеновского излучения, уменьшение ускоряющего напряжения не приводит к улучшению правильности определения для частицы размером более 5 мкм.

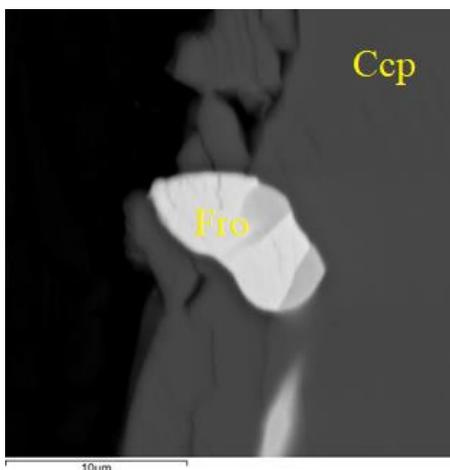


Рисунок 1.3.4 – Изображение в обратно рассеянных электронах частицы фрудита $PdBi_2$ (Fro) в окружении минерала халькопирита (Ccp)

В таблице 1.3.5 приведены результаты определения содержаний в группе частиц (размер $\sim 5 \times 10$ мкм), в окружении минералов халькопирита и диопсида (рисунок 1.3.5).

Таблица 1.3.5 – Результаты определения содержаний в группе частиц, содержащих Pd, Te, Bi, Ni, при ускоряющем напряжении 10, 15 и 20 кВ

Условия измерения	Pd $L\alpha$	Te $L\alpha$	Bi $M\alpha$	Ni $K\alpha$	Сумма
Микрозонд JXA 8200, 20 кВ	20.07±0.37	29.82±0.42	47.94±0.98	2.07±0.15	99.90
СЭМ ЭД MIRA 3, 20 кВ,	21.72±0.34	30.89±0.65	46.20±0.87	1.98±0.18	100.78
СЭМ ЭД MIRA 3, 15 кВ	21.37±0.13	30.50±0.63	46.81±0.74	2.04±0.13	100.72
СЭМ ЭД MIRA 3, 10 кВ	21.72±0.47	30.69±0.69	46.27±0.95	1.44±0.15	100.12
Среднее для СЭМ MIRA 3	21.60	30.69	46.43	1.82	100.54
Разность (СЭМ и JXA 8200)	1.53	0.87	-1.51	-0.25	

Определения выполнены на микроанализаторе JXA 8200 и СЭМ ЭД MIRA 3 при ускоряющих напряжениях 10, 15, 20 кВ. Определения выполнены в 12 различных точках и частях группы включения. Приведены средние значения содержаний и оценки стандартного отклонения после знака (\pm). В соответствии с рекомендациями раздела, касающегося определения области генерации анализируемого излучения, измерения

выполнены как можно дальше от края частиц. Результаты определения содержаний Pd, Te, Bi при различном напряжении на СЭМ MIRA 3 отличаются не значительно в сравнении со стандартным отклонением определений. Систематическое расхождение между определениями на микроанализаторе JXA 8200 и СЭМ MIRA 3 значительно больше стандартного отклонения отдельных определений и составляет ≈ 1.5 мас. % для Pd, Bi и ≈ 0.9 мас. % для Te.

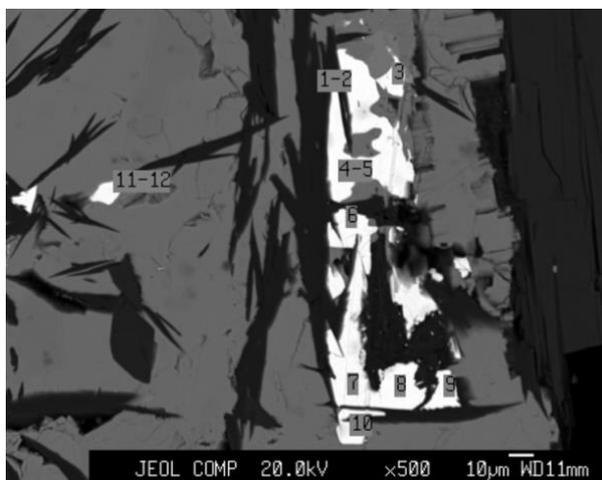


Рисунок 1.3.5 – Изображение в обратно рассеянных электронах группы частиц, содержащих Pd, Te, Bi и Ni в матрице халькопирита и диопсида

Заключение. Оценка области генерации характеристического рентгеновского излучения PdL α -линии показывает, что «массивными» частицами палладий содержащих фаз, для которых применимы методы матричной коррекции, следует считать частицы, характерный размер которых составляет приблизительно более 5 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ, более 3 мкм при 15 кВ, и более 2.5 мкм при 10 кВ. Эффект флуоресценции элементов матрицы, окружающей частицу, не позволяет установить принадлежность этих элементов примесям в частицах, размер которых меньше длины пробега анализируемого рентгеновского излучения (≈ 10 -15 мкм), генерируемого в частице. Рекомендуемый производителем режим работы СЭМ ЭД MIRA 3 при 20 кВ представляется предпочтительным и для мелких микронных включений, поскольку обеспечивает лучшую фокусировку электронного зонда. Уменьшение ускоряющего напряжения до 15 кВ или 10 кВ не приводит к улучшению правильности определения состава. Неопределенность содержаний элементов включений палладиевых фаз составляет 1.2-1.8 мас. % при уровне содержания (мас. %) Pd ≈ 20 , Bi ≈ 80 , Te ≈ 30 . Оценки неопределенности не зависели от ускоряющего напряжения.

1.3.2 Изучение фазового и химического состава синтетических многокомпонентных бериллийсодержащих силикатных фаз со структурой β -кварца, петалита и берилла

Детальное изучение и описание процессов кристаллизации и эволюции структуры силикатных расплавных систем через образование стабильных и метастабильных модификаций фаз невозможно без локальных методов исследования вещества на микронном уровне. Исследование и идентификация фазовых преобразований при кристаллизации сложных многокомпонентных силикатных систем базируется на установлении точного химического состава матрицы, кристаллических индивидов и рентгеноаморфной фазы. Химический состав промежуточных и финальных форм кристаллического вещества представляется наиболее чутким индикатором тонких процессов перегруппировки атомов при его формировании. РСМА в сочетании с другими аналитическими методами идентификации фаз является перспективным для решения подобных задач, благодаря сочетанию его локальности, экспрессности и информативности.

В данном исследовании рассмотрено изучение фазового и химического состава сложных бериллийсодержащих силикатных фаз в зональных образцах, с целью получения новых данных и систематизации выявленных закономерностей перераспределения видообразующих элементов в структуре фаз, формирующихся в области кристаллизации бериллиевого индиалита. Полученный фактический материал необходим для обоснования теоретических заключений о стабильной и метастабильной природе изучаемых фаз.

Объекты исследования. Объектами исследования являлись сокристаллизующиеся фазы четырёхкомпонентной силикатной системы $MgO - BeO - Al_2O_3 - SiO_2$ и, в частности, принадлежащая ей подсистема изоструктурных бериллу фаз «бериллиевый индиалит (БИ, $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$) – кордиерит ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)». Минеральные фазы данной подсистемы синтезированы различными экспериментальными методами [87-89]. Уникальность же бериллиевого индиалита обусловлена комплексом его свойств: наличием структурных полостей, способных вмещать крупные катионы [90, 91]; способности к изоморфному замещению Al и Si в каркасе [88, 92]; конгруэнтности плавления [87] при сравнительно низкой температуре (< 1400 °C) [88, 93]; возможности кристаллизации в упорядоченную и неупорядоченную разновидности [92].

Посредством кристаллизации расплавов области существования БИ получены зональные образцы, в которых выявлены фазы различных структурных типов – со структурой берилла, β -кварца и петалита – сходные по химическому составу с БИ и содержащие все четыре видообразующих элемента [89, 94]. Данные зональные образцы

синтезированы в сухих условиях из собственного расплава методом Штёбера [87]. Шихта готовилась из сухих оксидов MgO (чда), BeO (ч), Al₂O₃ (хч) и SiO₂ (осч), с добавлением в качестве хромофора 0.5 мас. % Cr₂O₃ (чда), в соотношении 14.15 : 3.95 : 19.68 : 62.22 мас. % (образец БИК10) и 14.06 : 3.05 : 23.13 : 59.76 мас. % (образец БИК30; описание синтеза и частично анализ данного образца приведен в работе [94]). Определение точного химического состава и последовательности выделения фаз зонального слитка БИК30 являлось обоснованием факта метастабильной природы фаз со структурой β-кварца и петалита, идентифицированных в этом образце методом рентгеноструктурного фазового анализа [94].

Аппаратура и метод исследования. Для проведения исследований методом РСМА были изготовлены прозрачные шлифы образцов зональных слитков композиций системы «бериллиевый индиалит – кордиерит». Для снятия электростатического заряда они предварительно были напылены на вакуумной установке Q150R ES (Quorum, Technologies) тонкой пленкой углерода толщиной (20-30 нм). Исследования выполнены на рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, диаметре зонда 1 мкм. Поверхность исследуемых образцов, форма и размер обособленных индивидов, распределение и форма сокристаллизации минеральных фаз оценивалась в режиме растрового электронного микроскопа микроанализатора во вторичных и в обратно рассеянных электронах.

Точный количественный анализ элементного состава минеральных фаз проведен с помощью волновых дисперсионных спектрометров с кристаллами-анализаторами TAP, LIF, TAPN, PETJ и LIFN. Расчёт поправочных факторов на матричные эффекты и содержаний определяемых элементов выполнен ZAF-методом по программе количественного анализа программного обеспечения микроанализатора. Основные трудности, возникающие при изучении данных объектов, связаны со сложностью количественного определения бериллия, многокомпонентностью состава и многочисленностью кристаллизующихся фаз, возможностью сокристаллизации стабильных и метастабильных разновидностей, малыми размерами, неизученностью кристаллохимических характеристик некоторых фаз и отсутствием стандартных образцов адекватного состава. Принимая во внимание методическую сложность элементного анализа бериллийсодержащих фаз, очевидна необходимость использования специально разработанного стандартного образца – синтезированного стекла состава стехиометрического БИ [95]. Также в качестве стандартных образцов были использованы образцы сравнения минералов известного состава (альбит, ортоклаз, оливин, пироп,

диоксид, хромит), сертифицированные СОП в ИГМ СО РАН. Величина максимально допустимой погрешности определения видообразующих элементов (ΔK , форм. ед.) составляла по $Si \pm 0.36$, $Al \pm 0.019$, $Mg \pm 0.015$; предел обнаружения 0.1 мас. %. Элементы определены в оксидной форме; концентрация BeO (C_{BeO}) включена в расчёт как разность между 100 мас. % и суммой всех остальных компонентов. Такой подход обоснован в работах [87, 91] и экспериментально подтвержден близостью получаемых расчетных значений и результатов определения содержания BeO атомно-адсорбционным методом.

Расчёт кристаллохимических формул идентифицированных минеральных фаз проводился в соответствии с их формульными типами: на 2, 4, 10 или 18 атомов кислорода (AO_2 , ABC_4O_{10} , AB_2O_4 , $A_2B_4CO_{10}$ и $A_2BC_2D_6O_{18}$).

Обсуждение результатов. На основе результатов РСМА с использованием стандартного образца стекла состава БИ [95] изучен фазовый минеральный и химический состав вмещающей силикатной матрицы, кристаллических индивидов и рентгеноаморфной фазы в зональных образцах. В таблице 1.3.6 и 1.3.7 приведены результаты РСМА образцов БИК10 и БИК30.

Таблица 1.3.6 – Кристаллохимические формулы фаз различных зон слитка *БИК10*, рассчитанные по данным РСМА

Зона слитка	Рассчитанная формула	Предполагаемая фаза
Призатравочная область	$Mg_{1.80}Cr_{0.01}Fe_{0.04}Be_{0.88}Al_{2.73}Si_{5.58}O_{18} \cdot (Na_{0.01}K_{0.01})(Mg_{0.82}Be_{0.18})(Al_{1.35}Cr_{0.56}Mg_{0.10})O_4$	БИ (основная) + шпинель (примесная)
Основная часть слитка	$Mg_{1.86}Cr_{0.01}Fe_{0.04}Be_{0.91}Al_{2.44}Si_{5.76}O_{18} \cdot (Na_{0.01}K_{0.01})(Be_{0.98}Si_{0.02})(Al_{1.31}Cr_{0.67}Fe_{0.01}Mg_{0.01})O_4$	БИ (основная) + хризоберилл (примесная)
Тонкий полупрозрачный приповерхностный слой	$(Si_{0.65}Al_{0.25}Mg_{0.21}Be_{0.11})O_2$	фаза со структурой β -кварца
Верхняя часть слитка	$Mg_{1.89}Cr_{0.01}Fe_{0.01}Be_{0.94}Al_{2.26}Si_{5.87}O_{18} (Si_{0.65}Al_{0.30}Mg_{0.22}Be_{0.10})O_2 (Be_{0.92}Si_{0.02}Al_{0.03})(Al_{1.21}Cr_{0.78}Mg_{0.01})O_4$	БИ (основная) + фаза со структурой β -кварца + хризоберилл (примесная)
Поверхностный слой	$Mg_{1.86}Cr_{0.01}Fe_{0.01}Be_{1.08}Al_{2.26}Si_{5.82}O_{18}$	–

На рисунке 1.3.6 в качестве примера проиллюстрированы фазовый и текстурный уровни организации вещества композиции БИК30. Зоны слитков визуально дифференцируются благодаря хромофорной добавке, которая не влияет на характер образовавшихся фаз [96]. На фрагментах изображения сопоставлены фотоснимки одноимённых зон слитка, полученные с помощью оптического микроскопа в проходящем и поляризованном свете, а также изображения, полученные в режиме обратно рассеянных электронов растрового электронного микроскопа микроанализатора.

Таблица 1.3.7 – Кристаллографические формулы фаз различных зон слитка *БИК30*, рассчитанные по данным РСМА

Зона	Рассчитанная формула	Предполагаемая фаза
Призатравочная область	$Mg_{1.76}Fe_{0.02}Cr_{0.04}Ve_{0.65}Al_{3.18}Si_{5.37}O_{18} \cdot (Na_{0.002}K_{0.002})^*$ $(Mg_{1.93}Fe_{0.02}Cr_{0.04}Al_{0.01})(Be_{0.47}Al_{3.18}Si_{5.37})O_{18}$	БИ (основная)
Тёмно-зелёная	$Mg_{1.80}Cr_{0.04}Ve_{0.65}Al_{3.08}Si_{5.43}O_{18}^*$ $(Mg_{1.941}Cr_{0.033}Fe_{0.006})(Be_{0.513}Al_{3.109}Si_{5.413})O_{18}$	БИ (основная) + хризоберилл (примесная)
Розовая	$Mg_{1.94}Cr_{0.01}Ve_{0.72}Al_{2.63}Si_{5.68}O_{18}^*$ $(Mg_{0.95}Ve_{0.045}Si_{0.005})(Al_{1.31}Cr_{0.67}Mg_{0.02})O_4^*$	БИ (основная) + шпинель (примесная)
Тонкий полупрозрачный слой	$Mg_{1.94}Cr_{0.01}Ve_{0.72}Al_{2.69}Si_{5.64}O_{18}^*$ $Mg_{1.21}Cr_{0.01}Ve_{0.46}Al_{1.78}Si_{3.38}O_{20}^*$	БИ (основная) + шпинель + хмаралит (примесная)
Верхняя часть слитка	$Mg_{1.93}Cr_{0.04}Ve_{0.47}Al_{3.19}Si_{5.37}O_{18}^*$ (поликристалл.) $Mg_{1.91}Cr_{0.03}Ve_{0.70}Al_{3.33}Si_{5.17}O_{18}$ (монокристалл)	БИ

Примечание: * По данным [94].

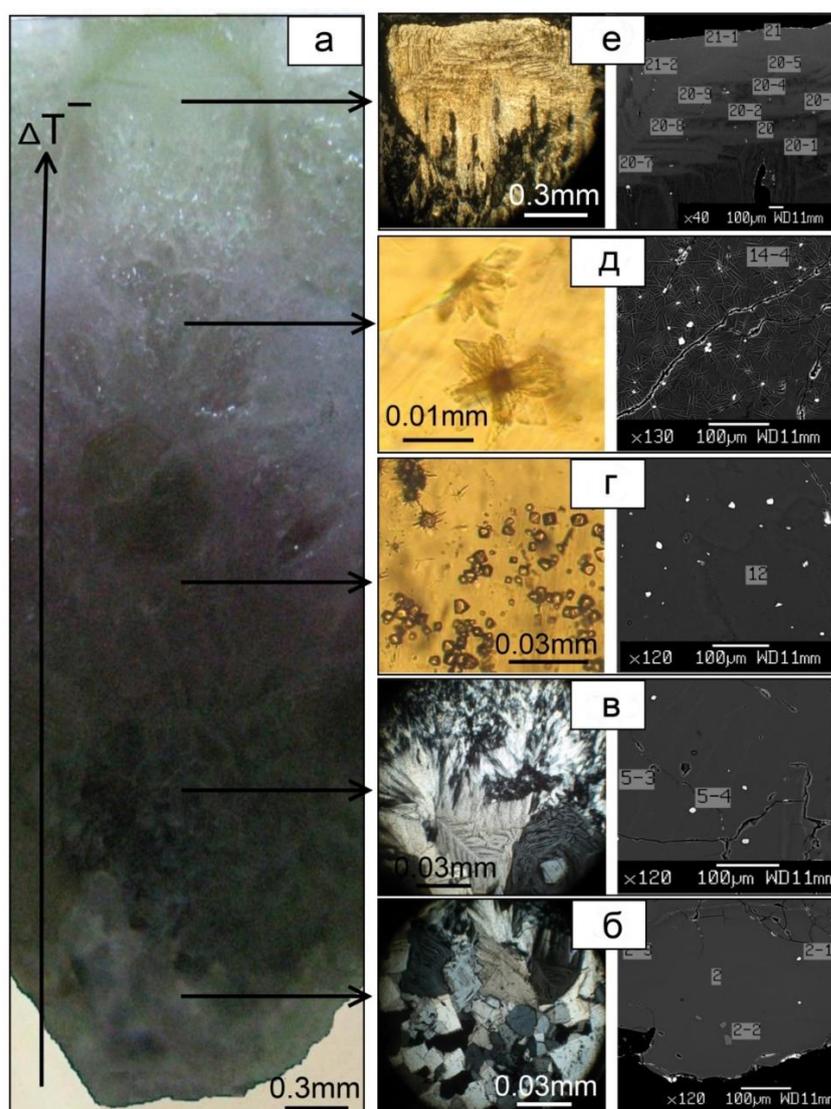


Рисунок 1.3.6 – Фазовый и текстурный уровни организации вещества в образце слитка *БИК30*. а – вертикальный разрез слитка, стрелкой показано направление движения изотермы; б-е – зоны слитка; слева – снимки оптического микроскопа, при скрещенных (б, в, е) и параллельных (г, д) николях; справа – изображения, полученные в режиме обратно рассеянных электронов, цифрами обозначены некоторые точки анализа. Подробно: б – поликристаллический БИ вблизи затравки; в – укрупнение кристаллов БИ; г – кристаллы октаэдрической шпинели в матрице; д – единичная шпинель с разросшимися кристаллами хмаралита; е – монокристалл БИ на поверхности

Заключение. Методом РСМА изучено распределение сложных бериллийсодержащих силикатных фаз, кристаллизующихся в зональных образцах. Установлен их химический состав и подтверждено вхождение всех 4-х видообразующих элементов исходной системы $\text{MgO} - \text{BeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

На основе данных РСМА выделены сосуществующие метастабильные и стабильные минеральные фазы, показана близость их составов при разной структуре, установлен характер примесных фаз на каждом этапе кристаллизации.

Экспериментально зафиксирована эволюционная последовательность фазовых ассоциаций, обеспечивающих кристаллизацию бериллиевого индиалита и метастабильных фаз близкого к нему состава (со структурой β -кварца и петалита). Установлено, что характер этой эволюционной последовательности задается соотношением исходных компонентов.

БЛОК 2 РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕДУР ХИМИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

2.1 Методика химической пробоподготовки гипербазитов и ультрамафитов для определения низких содержаний редкоземельных элементов методом МС-ИСП

Редкоземельные элементы (РЗЭ), согласно IUPAC номенклатуре, включают элементы ряда лантаноидов La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu. На сегодняшний день эти металлы относятся к критически важным для ряда современных технологий, поэтому исследования, посвященные определению содержаний РЗЭ в различных объектах [97-99], весьма актуальны. При определении РЗЭ в геологических объектах применяется широкий спектр современных аналитических методов. Однако, ключевую роль в получении точных и достоверных данных играет именно правильно подобранная методика химической пробоподготовки. Особое внимание необходимо уделять полному разложению образца: известно, что некоторые минералы-носители РЗЭ (циркон, ксенотим и т.д.) являются «сложными». Дуниты, оливины, перидотиты, ультра- и гипербазиты представляют собой химические соединения, разложение которых требует индивидуального подхода. Наиболее часто для таких проб применяют методы многоэтапного разложения различными смесями кислот в открытых емкостях и автоклавах под действием резистивного либо микроволнового нагрева [100-103]. Ранее широкое применение получила быстрая и эффективная методика сплавления образцов с метаборатом лития, позволяющая переводить в раствор наиболее «сложные» породы. К недостаткам этого способа относятся загрязнение масс-спектрометра большим количеством бора и лития и необходимость существенно разбавлять получаемые растворы для снижения их солевого фона, что приводит к ухудшению пределов обнаружения и увеличению поправки холостого опыта. Поэтому актуальна не столько разработка принципиально новых способов химической пробоподготовки проб, но и критическое рассмотрение и рациональное сочетание известных приёмов, позволяющих выполнять анализ разнообразных по составу горных пород.

Целью настоящей работы является усовершенствование методики химической пробоподготовки дунитов, метагарцбургитов и гарцбургитов, а также подбор оптимальных условий определения редкоземельных элементов в названных образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Все работы выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования "Изотопно-геохимических исследований" ИГХ СО РАН г. Иркутск.

Материалы. Объектами анализа являются стандартные образцы: ГСО 4233-88 (СДУ-1 дунит, ИГХ СО РАН, Россия) [104]; JP-1 (перидотит, Япония) [105], DTS-1 (дунит, США) [106], аттестованные по разному количеству элементов и пробы дунитов, метагарцбургитов и гарцбургитов, отобранные сотрудниками ИГХ СО РАН.

В качестве калибровочного раствора использован стандартный раствор Tuning Solution с концентрацией 1×10^{-9} мас. % Li, Mg, In, Ce, Pb и U.

Для приготовления всех растворов (промывочные, градуировочные и анализируемые) использовали воду, очищенную с помощью аппарата Milli Q (Millipore SAS, Франция). Двойную и тройную перегонку кислот (HNO_3 , HCl , HF , марки «осч») осуществляли последовательно в системах глубокой очистки кислот: subPUR/duo PUR Milestone microwave laboratory systems, затем в Savillex DST-1000 sub-boiling Distillation System User's Manual. Хлорная кислота HClO_4 марки «supra», Испания.

Навески образцов взвешивали на аналитических весах Sartorius AG (CP 225 D, Germany) с точностью до четвертого знака. Пробоподготовку выполняли в системе разложения проб «DiigiPREP», в аналитическом модуле автоклавной пробоподготовки МКП 03 («Анкон-АТ», Россия) и в сушильном шкафу («SNOL 67/350», Латвия). Удаление фторида кремния и хлоратов проводили на стеклокерамической плите («ПЛК 2822», Россия)

Методы исследования. Экспериментальные исследования проводили на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT2 (Finnigan MAT, Germany), дающем возможность работать в режимах низкого – 400 (LR), среднего – 4000 (MR) и высокого – 10000 (HR) разрешений (LR, MR и HR: Low, Medium и High Resolution), с использованием предусмотренного в приборе заземляющего электрода.

Таблица 2.1.1 – Операционные условия для масс-спектрометра ELEMENT2

Мощность генератора	1200 Вт;
Отраженная мощность	<4 Вт
Расходы газовых потоков (аргон):	
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	120–240 с (3 % HNO_3)
Чувствительность	1×10^6 имп. с ⁻¹ на 1 нг мл ⁻¹ In
Внутренний стандарт	Rh (2 нг мл ⁻¹)

При работе на высокочувствительном приборе ELEMENT2 многих интерференций и возможных повышений предела обнаружения можно избежать путем оптимального

выбора режима масс разрешения прибора для изотопов определяемых элементов [107].
Операционные условия представлены в таблице 2.1.1.

Результаты и их обсуждение. Подготовка проб к анализу является самой трудоемкой частью анализа, что требует рационального подхода и состоит из последовательных этапов: отбора необходимого количества пробы, однородности пробы, полного разложения в кислоте и правильного разбавления приготовленного раствора к измерению на масс-спектрометре [108, 109]. Нами рассмотрены четыре способа кислотного разложения ультра и гипербазитов: открытое кислотное разложение; кислотное разложение с применением системы разложения проб «DigiPREP»; автоклавное разложение и разложение в сушильном шкафу.

Все методики пробоподготовки были применены для исследуемых проб дунитов, метагарцбургитов и гарцбургитов, а также стандартных образцов близких по минералогическому и химическому составу. В ходе выполнения химической пробоподготовки были исключены две методики: 1) открытое кислотное разложение и 2) разложение с применением системы «DigiPREP». Методики исключены из-за наличия осадка в нескольких исследуемых образцах проб, а также в стандартных образцах JP-1 (Япония) и DTS-1 (США). Присутствие в пробах трудно разлагаемых акцессорных минералов, может являться причиной неполноты разложения проб, о чем свидетельствует наличие небольшого количества осадка в полученных растворах.

Для каждого способа разложения в соответствии с методиками статистической обработки данных [110, 111] рассчитаны пределы обнаружения редкоземельных элементов на масс-спектрометре ELEMENT2 (Finnigan MAT, Germany). Пределы обнаружения (ПО) рассчитывали стандартным способом: $ПО = C_{\text{контр}} + 3\sigma$, где $C_{\text{контр}}$ величина среднего значения контрольного опыта, σ относительное среднеквадратичное отклонение измерений (при пересчете на твердый образец учитывали коэффициент разбавления растворов). Растворы для контрольного опыта готовили так же, как для анализируемых проб. В таблице 2.1.2 представлены результаты пределов обнаружения (ПО) для разных способов пробоподготовки.

Значения ПО зависят от настройки и возможностей используемого масс-спектрометра и определяются уровнем «чистоты»: системы ввода растворов, применяемой посуды и реагентов. Поэтому величины ПО могут различаться в 2-3 раза для одного и того же прибора в разные дни измерений.

Таблица 2.1.2 – Рассчитанные пределы обнаружения, при разных способах пробоподготовки для определения редкоземельных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (мг/кг, n=6)

Элемент	Изотоп	Предел обнаружения		
		система «DigiPREP»	автоклавное	сушильный шкаф
La	¹³⁹ La	0.022	0.012	0.006
Ce	¹⁴⁰ Ce	0.022	0.017	0.004
Pr	¹⁴¹ Pr	0.003	0.002	0.0004
Nd	¹⁴³ Nd	0.009	0.009	0.004
Sm	¹⁴⁹ Sm	0.002	0.002	0.0003
Eu	¹⁵¹ Eu	0.002	0.001	0.0001
Gd	¹⁵⁷ Gd	0.003	0.003	0.001
Tb	¹⁵⁹ Tb	0.001	0.001	0.0001
Dy	¹⁶³ Dy	0.001	0.001	0.0004
Ho	¹⁶⁵ Ho	0.0004	0.0004	0.00007
Er	¹⁶⁷ Er	0.001	0.001	0.0002
Tm	¹⁶⁹ Tm	0.0003	0.0002	0.00008
Yb	¹⁷² Yb	0.002	0.001	0.0005
Lu	¹⁷⁵ Lu	0.0005	0.0003	0.00003

Поскольку масс-спектрометрический метод высокочувствительный и связан с многоступенчатой подготовкой образцов и довольно сложной процедурой измерений, для контроля качества и учета возможных инструментальных ошибок используются стандартные образцы близкие по макро и микросоставу к измеряемым пробам и аттестованные на определяемые элементы. Для корректности и эффективности разложения, а также выявления возможного загрязнения в процессе химической подготовки готовят стандартные и контрольные образцы совместно с серией исследуемых проб [109, 110]. Правильность контролируют путем сопоставления полученных и аттестованных значений элементов.

Для оценки правильности результатов анализа исследуемых проб были изучены стандартные образцы близкого по минералогическому и химическому составу перидотита JP-1 (Япония) и дунита DTS-1 (США). Образцы аттестованы на широкий круг элементов с различным уровнем содержания редкоземельных элементов. Рекомендуемые паспортные значения и установленные средние содержания по n независимым измерениям с доверительными интервалами ($\pm\Delta$) для РЗЭ элементов в исследуемых СО представлены в таблице 2.1.3.

Сравнение результатов анализа с рекомендованными данными показало, что установленные и рекомендованные значения для большинства элементов хорошо согласуются между собой в пределах погрешности, что указывает на правильность полученных данных. Однако содержания La, Ce и Pr в образце перидотита JP-1 отличаются от рекомендованных значений, хотя находятся в интервале опубликованных значений [105, 106].

Таблица 2.1.3 – Результаты определения содержания редкоземельных элементов (мг/кг) в стандартных образцах методом МС-ИСП (n=6, P=0.95)

Элемент	Предел обнаружения	JP-1 (Япония)		DTS-1 (США)	
		С _{рекомендовано}	С _{опр±Δ}	С _{рекомендовано}	С _{опр±Δ}
La	0.006	0.021	0.042±0.002	0.029	0.029±0.0015
Ce	0.004	0.042	0.074±0.004	0.072	0.061±0.0031
Pr	0.0004	0.007	0.011±0.00078	0.006	0.007±0.0005
Nd	0.004	0.033	0.041±0.0021	0.029	0.029±0.0015
Sm	0.0003	0.013	0.012±0.00060	0.0046	0.0056±0.00028
Eu	0.0001	0.0039	0.0035±0.0018	0.0012	0.0012±0.00012
Gd	0.001	0.015	0.017±0.0012	0.0038	0.0041±0.00029
Tb	0.0001	0.003	0.003±0.0002	0.0008	0.0007±0.000007
Dy	0.0004	0.022	0.023±0.0012	0.003	0.004±0.0004
Ho	0.00007	0.0043	0.0048±0.00039	0.0016	0.0015±0.0003
Er	0.0002	0.02	0.02±0.001	0.004	0.005±0.0006
Tm	0.00008	0.0037	0.0039±0.00018	0.0014	0.0014±0.0001
Yb	0.0005	0.027	0.028±0.002	0.01	0.01±0.001
Lu	0.00003	0.004	0.004±0.0003	0.0024	0.0029±0.00013

Для редкоземельных элементов дополнительным показателем правильности анализа служит хондрит-нормализованные распределения РЗЭ к хондриту CI. В большинстве случаев распределения РЗЭ от La до Lu имеют плавные кривые, за исключением возможных аномалий по Eu (иногда Ce). На рис.1 представлены профили распределения редкоземельных элементов для стандартных образцов, из которых видно, что полученные данные дают плавные кривые распределения без положительных аномалий по Ce и отрицательных по Sm.

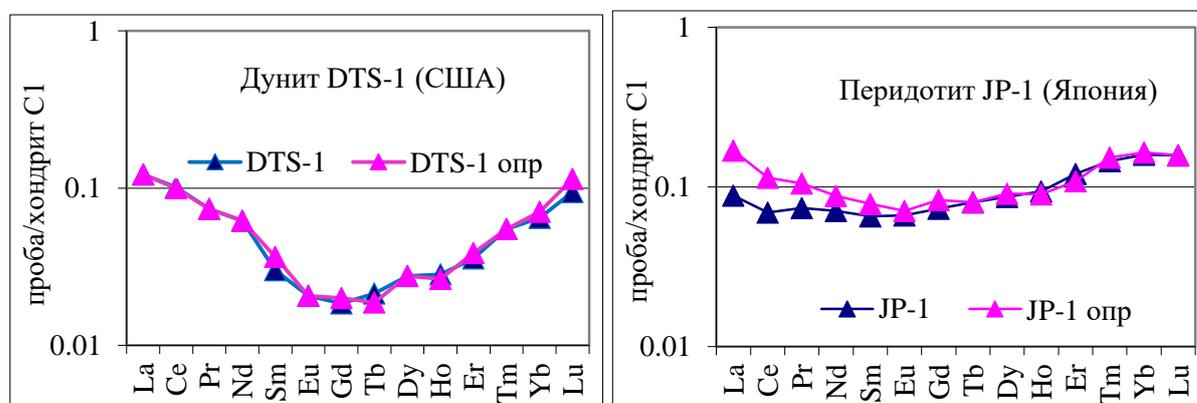


Рисунок 2.1.1 – Спектры распределения хондрит-нормализованных содержаний РЗЭ в стандартных образцах перидотита JP-1 (Япония) и дунита DTS-1 (США) для рекомендованных и установленных МС-ИСП содержаний

В коллекции ГСО природных сред, разработанной в ИГХ СО РАН [104], имеется ГСО дунита СДУ-1, однако, полноценное использование его затруднительно вследствие ограниченного круга элементов с аттестованными и рекомендованными характеристиками, это прежде всего относится к редкоземельным элементам, данные которых вообще отсутствуют.

В таблице 2.1.4 приведены средние содержания РЗЭ в дуните СДУ-1, результаты представляют несомненную ценность и являются существенным дополнением к

Таблица 2.1.4 – Результаты определения содержания редкоземельных элементов (мг/кг) в пробах дунитов, метагарцбургитов и гарцбургитов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

№ образца	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
ГСО 4233-88 СДУ-1 дунит, ИГХ СО РАН, Россия (n=15, P=0.95)							
СДУ-1	0.14±0.007	0.33±0.017	0.04±0.003	0.16±0.013	0.05±0.004	0.02±0.001	0.06±0.004
Дунит (n=6, P=0.95)							
T19-232	0.070±0.004	0.16±0.0096	0.03±0.002	0.13±0.0078	0.033±0.0019	0.010±0.0008	0.053±0.0042
T19-117	0.06±0.004	0.13±0.0078	0.02±0.001	0.16±0.0096	0.060±0.0036	0.018±0.0014	0.091±0.0073
T19-108	0.19±0.011	0.68±0.041	0.16±0.0096	1.02±0.061	0.44±0.0026	0.096±0.0077	0.61±0.049
Метагарцбургит (n=6, P=0.95)							
T19-122	0.034±0.0021	0.026±0.0016	0.003±0.0002	0.01±0.0007	0.003±0.0002	0.0005±0.00004	0.002±0.0008
T19-126	0.045±0.0027	0.056±0.0034	0.006±0.0004	0.02±0.0001	0.003±0.0002	0.0010±0.00008	0.003±0.0002
T19-212	0.022±0.0020	0.015±0.0016	0.002±0.0002	0.006±0.0007	0.002±0.0002	0.0006±0.00004	0.002±0.0002
Гарцбургит (n=6, P=0.95)							
G94-1a	0.42±0.025	0.87±0.052	0.09±0.005	0.31±0.019	0.07±0.004	0.027±0.0021	0.047±0.0038
3522	0.28±0.017	0.67±0.040	0.06±0.004	0.22±0.013	0.06±0.004	0.019±0.0015	0.041±0.0032
3522d	0.30±0.018	0.49±0.029	0.06±0.004	0.23±0.014	0.05±0.003	0.032±0.0025	0.067±0.0054
№ образца	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ГСО 4233-88 СДУ-1 дунит, ИГХ СО РАН, Россия (n=15, P=0.95)							
СДУ-1	0.01±0.0008	0.07±0.004	0.016±0.0012	0.05±0.005	0.008±0.0004	0.07±0.005	0.01±0.0005
Дунит (n=6, P=0.95)							
T19-232	0.013±0.0010	0.08±0.0072	0.02±0.002	0.06±0.006	0.009±0.0009	0.065±0.0065	0.010±0.001
T19-117	0.020±0.0016	0.14±0.013	0.03±0.003	0.09±0.009	0.012±0.001	0.085±0.0085	0.013±0.001
T19-108	0.13±0.010	0.86±0.077	0.19±0.017	0.58±0.006	0.084±0.008	0.527±0.053	0.082±0.008
Метагарцбургит (n=6, P=0.95)							
T19-122	0.0004±0.00003	0.003±0.0003	0.0008±0.00007	0.004±0.0004	0.0007±0.00007	0.006±0.0006	0.0016±0.0002
T19-126	0.0005±0.00004	0.004±0.0004	0.0007±0.00006	0.002±0.0002	0.0008±0.00008	0.006±0.0006	0.0008±0.00008
T19-212	0.0003±0.00003	0.002±0.0003	0.0005±0.00007	0.003±0.0004	0.0006±0.00007	0.005±0.0006	0.0009±0.0002
Гарцбургит (n=6, P=0.95)							
G94-1a	0.007±0.0006	0.051±0.0045	0.008±0.0007	0.025±0.0025	0.004±0.0004	0.023±0.0023	0.008±0.0008
3522	0.007±0.0006	0.033±0.0030	0.007±0.0006	0.031±0.0031	0.005±0.0005	0.024±0.0024	0.005±0.0005
3522d	0.010±0.0008	0.063±0.0057	0.015±0.0013	0.041±0.0041	0.007±0.0007	0.043±0.0043	0.009±0.0009

имеющейся элементной характеристике исследуемого образца, что позволит более эффективно использовать его в аналитической практике в целях оценки правильности определений. Кроме средних содержаний РЗЭ в СДУ-1 в таблице 2.1.4 приведены данные для проб дунитов, метагарцбургитов и гарцбургитов.

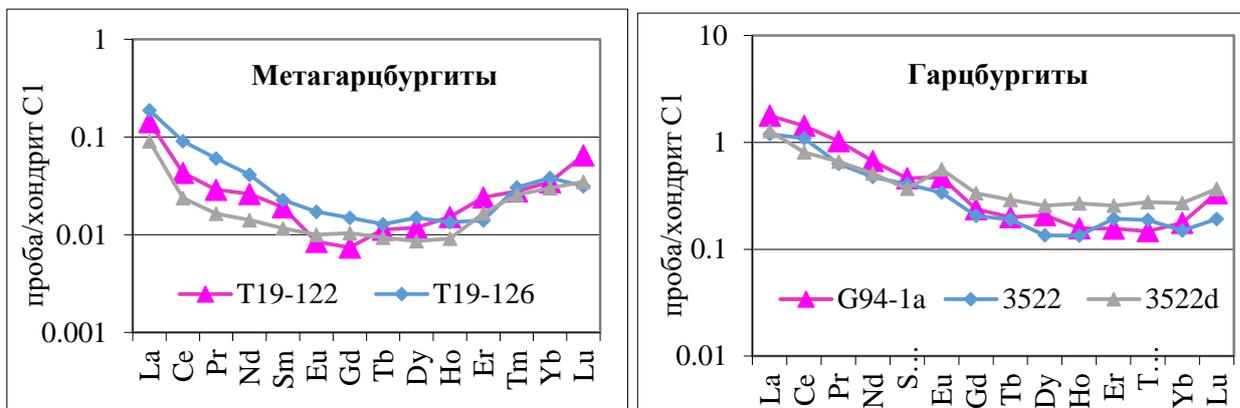


Рисунок 2.1.2 – Спектры распределения хондрит-нормализованных содержаний РЗЭ в метагарцбургитах и гарцбургитах, установленных МС-ИСП

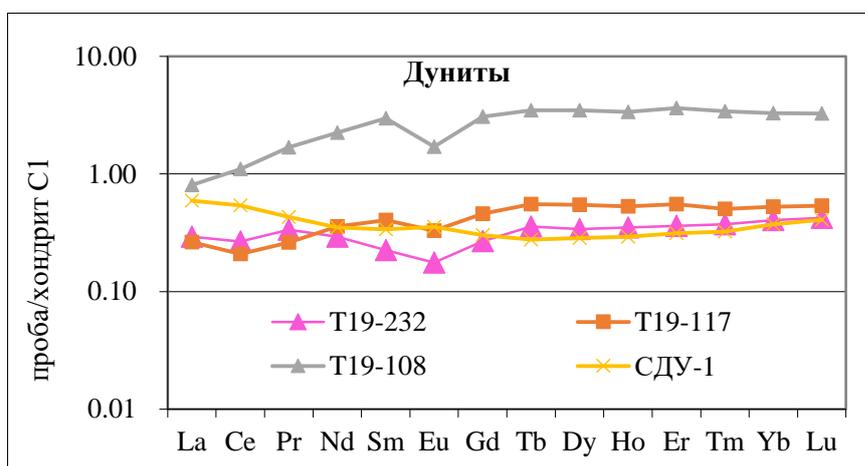


Рисунок 2.1.3 – Спектры распределения хондрит-нормализованных содержаний РЗЭ в ГСО дунита СДУ-1 (ИГХ СО РАН) и пробах дунита, установленных МС-ИСП

На рисунках 2.1.2 и 2.1.3 представлены спектры распределения хондрит-нормализованных содержаний РЗЭ в пробах метагарцбургитах, гарцбургитах и дунитов. Спектры распределения хондрит-нормированных содержаний РЗЭ в метагарцбургитах и гарцбургитах имеют дугообразно изогнутую книзу конфигурацию, что обусловлено их аномальным обогащением легкими РЗЭ. Метагарцбургиты характеризуются низкими содержаниями РЗЭ и неравномерным их распределением.

Дуниты характеризуются низкими содержаниями РЗЭ и равномерным их распределением. Спектр распределения хондрит-нормированных содержаний РЗЭ в образцах дунитов представлен линией с пологим отрицательным наклоном в области легких элементов и субгоризонтальной линией в области средних и тяжелых элементов.

Заключение. Представленные профили распределения редкоземельных элементов для исследуемых проб и ГСО СДУ-1 дают плавные кривые распределения без аномалий и

подтверждают достоверность полученных данных. Результаты РЗЭ, полученные в стандартных образцах перидотита JP-1 (Япония) и дунита DTS-1 (США) показывают, что содержание РЗЭ согласуются с рекомендованными значениями. Спектры распределения хондрит-нормированных содержаний РЗЭ в метагарцбургитах и гарцбургитах имеют дугообразно изогнутую книзу конфигурацию, что обусловлено их аномальным обогащением легкими РЗЭ. Метагарцбургиты характеризуются низкими содержаниями РЗЭ и неравномерным их распределением. Дуниты характеризуются низкими содержаниями РЗЭ и равномерным их распределением. Спектр распределения хондрит-нормированных содержаний РЗЭ в образцах дунитов представлен линией с пологим отрицательным наклоном в области легких элементов и субгоризонтальной линией в области средних и тяжелых элементов.

Представленные профили распределения редкоземельных элементов для исследуемых проб и ГСО СДУ-1 дают плавные кривые распределения без аномалий и подтверждают достоверность полученных данных.

Практическая значимость. Усовершенствованная методика химической пробоподготовки с кислотной минерализацией образцов ультра и гипербазитов в сушильном шкафу является очень эффективной и экспрессной. Получены новые данные содержаний РЗЭ в дуните СДУ-1, что позволит более эффективно использовать этот ГСО в аналитической практике в целях оценки правильности определений.

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 (соответственно ПАЭС, АЭС-ИСП, АЭС ДР, САЭС ДР) широко востребована при геолого-геохимических исследованиях и экологическом мониторинге состояния окружающей среды. 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, расширить диапазоны их определения, повысить точность результатов,
- устанавливать размерность и разнообразие составов минеральных фаз, форм присутствия элементов.

Запланированные работы на 2024 г. в связи с уменьшением численности коллектива, работающего по планам этого блока (из четырёх человек осталось двое) выполнены не полностью. Несмотря на значительное снижение возможностей за отчётный период был:

- изучен элементный состав образцов золы энергетических углей при использовании разработанных в ИГХ СО РАН методик атомно-эмиссионной спектрометрии. Результаты сопоставлены с данными, полученными другими спектральными методами;
- выполнены сбор и анализ (экспертный профессиональный и статистический) экспериментального материала для оценки метрологических характеристик методики одновременного сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения валовых содержаний БМ для спектрального комплекса;
- проведён экспертный анализ экспериментального материала, получаемого методикой прямого одновременного атомно-эмиссионного определения валовых содержаний 30 макро- и микроэлементов по способу испарения из канала графитового электрода в дуговой разряд образцов горных пород, рыхлых и донных отложений, почв, твердого остатка снега и золы углей.

3.1. Изучение аналитических возможностей спектральных методов анализа золы энергетических углей на примере сертифицированных стандартных образцов из коллекции ИГХ СО РАН

Федеральный проект «Чистый воздух» часть национального проекта «Экология» стартовал в 2019 г. на территории 12 крупных промышленных центров России, а в сентябре 2023 г. был расширен ещё на 31 город с высоким и очень высоким уровнем загрязнения. Цель проекта – сокращение в городах-участниках выбросов опасных загрязняющих веществ в два раза к 2030 году по сравнению с показателями 2020 года [112]. В связи с этим в российских регионах непрерывно ведётся мониторинг и аналитический контроль за состоянием воздуха, а также окружающей среды в целом. В этом проекте участвуют восемь городов Иркутской области (Братск, Иркутск, Ангарск, Шелехов, Усолье-Сибирское, Черемхово, Зима, Свирск), в которых промышленные выбросы составляют продукты горения углей (золы), переносимые воздушными массами по розе ветров. Золой являются концентратами соединений микроэлементов, образующихся в процессе горения и перемещения газов по дымовому тракту теплоэнергетических промышленных установок. Среди веществ, которые могут попадать в окружающую среду и накапливаться, наибольшую экологическую опасность представляют летучие соединения: ртути, мышьяка, селена, свинца, кадмия, цинка, сурьмы, висмута, бериллия, кобальта, хрома, меди, никеля, ванадия, марганца, фтора, алюминия. Накопление соединений этих элементов в органах и тканях человека может влиять на понижение сопротивляемости к инфекциям, вплоть до возникновения злокачественных опухолей и мутагенных эффектов.

Определение загрязняющих веществ выполняют стационарные и передвижные лаборатории. Сочетание разных методов позволяет увеличить список определяемых элементов, однако границы применимости каждого метода при анализе золы достаточно плохо изучены. Для снижения экономических и временных затрат выгоднее использовать прямые методы, в которых, желательно, определять макро- и микроэлементы одновременно в широком диапазоне измерений. Однако, это не всегда возможно, поэтому методы, в которых используется разделение по типам объектов и химическая пробоподготовка, продолжают применяться. Элементный состав золы изучали многоэлементными методами (РФС, АЭС-ДР, АЭС-ИСП, ПАЭС, МС-ИСП, CNHS-термоанализ) и моноэлементными методами (СФ, ААС, ИКС).

Для установления круга элементов, определяемых надёжно методиками АЭС, были собраны и обработаны данные элементного анализа ГСО ЗУА-1, полученные разными аналитическими методами с 2005 по 2024 гг. Рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС) представлена двумя методиками, в которых используется сплавление с метаборатом

лития предварительно прокалённого вещества золы при 950°C для удаления органической составляющей или прессование в таблетки просушенных при 105°C и смешанных с синтетическим воском образцов на подложке из борной кислоты. По первой методике определяют 12 аналитов (Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, P, Ti, Mn, Sr и Zr); по второй – 26 аналитов (Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, S, P, Ti, Mn, Rb, Ba, Sr, Ni, Co, V, Cr, Sc, Ga, Cu, Zn, Pb, Zr, Y и Nb) [113, 114]. Также использовали методы с химической пробоподготовкой, такие как: МС-ИСП – [108]; ААС реализован в пламени для последовательного определения до 16 элементов [115] и спектрофотометрия (СФ) [116]. С помощью МС-ИСП методики возможно надёжное определение более 30 элементов, тогда как ААС и СФ используются только для определения некоторых элементов.

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии реализован в четырёх вариантах:

- атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом по способу полного испарения порошковых проб из канала графитового электрода (АЭС-ДР (1)) – методика прямого одновременного атомно-эмиссионного определения валовых содержаний 30 макро- и микроэлементов в геологических и геохимических образцах [117];
- атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом по способу вдувания-просыпки (АЭС-ДР (2)) – методика прямого одновременного атомно-эмиссионного определения валовых содержаний [118],
- атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) – методика с химической пробоподготовкой образцов [119],
- пламенная атомно-эмиссионная спектрометрия (ПФ и ПАЭС). ПФ – моноэлементное атомно-эмиссионное определение Na / K/ Li/ Rb/ Cs в пламени [120];
- ПАЭС – одновременное определение пяти щелочных элементов [121, 122];

Число одновременно определяемых элементов наибольшее в АЭС-ДР (1). Каждый метод/методика оперирует разными аналитическими массами: АЭС-ДР (1) – 10 мг, РФС – 110 и 700 мг; АЭС-ДР (2) – 150 мг; ПФ – 250 мг; ПАЭС – 200 мг и ААС – 500 мг.

В общей сложности было обработано более 2700 измерений. С помощью статистики Манделя (*h*) [123] была установлена межметодная совместимость данных для всех аттестованных характеристик в этом образце. На рисунке 3.1.1 представлены результаты определения некоторых макро- и микроэлементов в ГСО ЗУА-1.

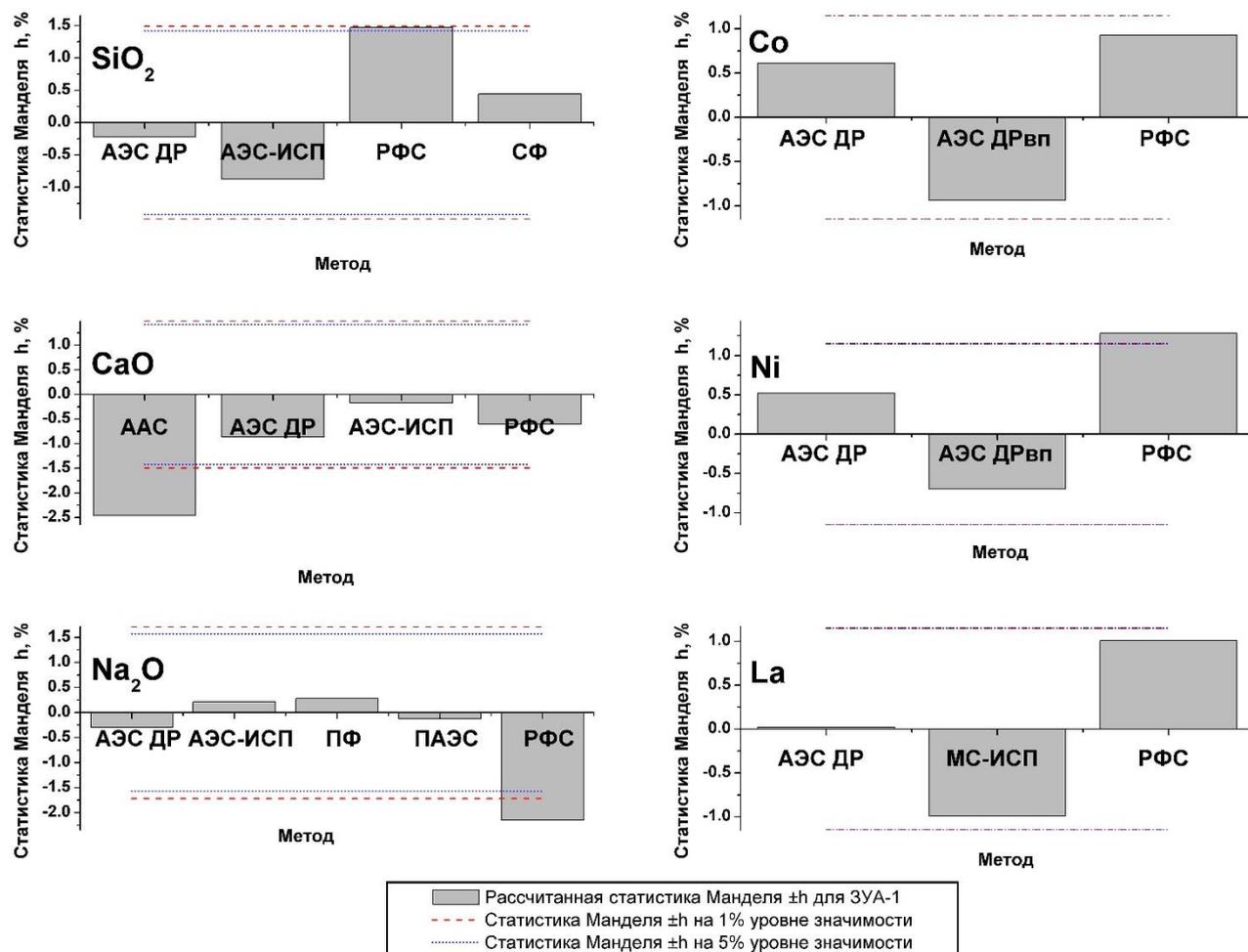


Рисунок 3.1.1 – Межметодная совместимость результатов определения кремния, кальция, натрия, кобальта, никеля и лантана в ГСО ЗУА-1

Проведённое сопоставление результатов РФС, СФМ, ААС, МС-ИСП, АЭС ДР, ПАЭС и АЭС-ИСП показало, что атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом / индуктивно-связанной плазмой / в пламени обеспечивает одновременное определение макро- и микроэлементов с хорошей точностью результатов, при этом классификация объектов не требуется. АЭС ДР позволяет отказаться от специальной химической пробоподготовки (сплавнение, кислотная минерализация, отгонка основы и т.п.), однако для АЭС-ИСП и ПАЭС использовали разные способы кислотной минерализации. Таким образом, изучение содержания 35 элементов (Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, S, Ba, Sr, Li, Rb, Cs, P, B, Mn, Ti, Ni, Co, V, Cr, Mo, Sn, Be, Sc, Ga, Pb, Cu, Zn, Ag, Ge, Zr, Nb, La, Ce и Y) в образцах ЗУА-1, ЗУК-2, КМЦ-1, КМЦ-2 и КММ-1 была использована атомно-эмиссионная спектрометрия с разными источниками возбуждения атомов.

Как уже отмечалось, в золе необходимо контролировать содержания фтора. Основная проблема заключается в том, что в российских ГСО состава золы содержания фтора не аттестованы, только для некоторых приведены ориентировочные значения.

Следовательно, необходимо установить уровень этого элемента в уже существующих стандартных образцах золы и других сред.

В настоящее время наиболее широко распространены методы определения фтора с химической пробоподготовкой: объёмный анализ, потенциометрия (ионоселективный электрод), ионная хроматография, газовая хроматография, спектрофотометрия и т.д. Однако применение этих методов к порошковым пробам является трудоёмким, т.к. перед измерением необходимо химически отделять матрицу образцов. Летучесть фтора и наличие нерастворимых минеральных фаз могут привести к неточным результатам его определения. Так же существуют варианты прямого определения фтора с помощью "неразрушающих" методов, например, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, нейтронно-активационный анализ и т.п. Однако такими методами затруднительно надёжное определение малых содержаний фтора, неравномерно распределённые в природных образцах. В настоящее время для определения фтора в образцах почвы, горных пород, золе рентгеновская спектрометрия может рассматриваться, в первую очередь, как метод скрининга или для анализа конкретных соединений с доказанной устойчивостью к рентгеновским лучам, при соответствии (адекватности/близости) составов проб и градуировочных образцов [11].

Прямое атомно-эмиссионное определение фтора осложняется его высокими потенциалами возбуждения и ионизации, а также расположением резонансных линий в диапазонах вакуумного ультрафиолета или инфракрасного излучения, что требует специального спектрального оборудования. В связи с этим совершенствование альтернативного способа прямого атомно-эмиссионного определения фтора в дуговом разряде по молекулярной полосе CaF на длине волны 529.1 нм через применение многомерного градуирования (МЛР-градуировка) представлялось перспективным для получения достоверных результатов определения фтора в диапазоне от 0.0040 до 65 % мас. (в широком диапазоне его содержаний) в пробах природного и техногенного происхождения на спектральном оборудовании с недостаточной разрешающей способностью (обратная дисперсия 0.8 нм/мм). Была найдена структура многомерной градуировки, при которой наблюдалось снижение матричных и спектральных влияний, а также оценена возможная степень разбавления образцов. Методика реализована на спектральном комплексе, состоящем из полуавтоматической установки "Поток" со встроенным электродуговым генератором "Шаровая молния" (ООО "ВМК-Оптоэлектроника", г. Новосибирск); спектрографа ДФС-458С (НПО "КОМЗ", г. Казань) и многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС из 10 фотодиодных линеек (ООО "ВМК-Оптоэлектроника", г. Новосибирск). Коммерческое программное обеспечение (ПО) "Атом", сопровождающее фотодиодные линейки и установку "Поток",

использовано для получения и регистрации спектров. Расчёт содержаний фтора выполнен в интегрированном программном продукте "АРДЭС" (*n*-мерная градуировка) (ООО «Спектр-Информ», г. Иркутск). Сама методика анализа основана на одновременном испарении вещества исследуемых образцов и спектроскопического буфера (смесь графита порошкового (ос.ч. 8-4, АО "Карботек", ГОСТ 23463-79), оксида кальция (ч.д.а., ООО "РЕАХИМ", ГОСТ 8677-76) и натрия хлористого (ос. ч., ООО "РЕАХИМ", ГОСТ 4233-77); измерении интенсивности спектральных линий колебательного спектра молекулы CaF (с длиной волны 529.1 нм) и последующем определении содержаний фтора с помощью градуировки по стандартным образцам состава природных и техногенных сред. Для получения спектров по 75 ± 3 мг буфера и образца равномерно распределяли на разные транспортёрные ленты установки "Поток" и далее синхронно вводили (скорость подачи вещества 4.4 мг/с) в плазму, образованную переменным током (18 А), в течение 15 с. Интегральную регистрацию спектров проводили при базовой экспозиции фотодиодных линеек 100 мс. Последовательность записи спектров состояла из регистрации контрольного опыта (спектроскопический буфер), образцов из обучающей выборки для градуирования, серии проб, состоящей из образцов тестовой выборки. Градуировки строились с помощью матричного метода наименьших квадратов по вычисленным аналитическим параметрам изучаемых кантов молекулярной полосы и аналитических линий элементов. Для определения фтора в ИПП АРДЭС построена единая многомерная градуировочная зависимость для всех групп объектов (МЛР – множественная линейная регрессия по группе линий аналита и элементов, представляющих матричные и спектральные влияния). Установлено, что наиболее перспективной оказывается градуировка МЛР со структурой из нескольких кантов молекулярной полосы и линий макро- и микроэлементов, зарегистрированных на длинах волн (нм): CaF {529.11; 529.29; 529.86 и 531.48}; Ca {299.73 I; 484.73 II}; Na {330.23 I}; Si {298.76 I}; Fe {297.01 I; 301.61 I и 528.36 II}; Ti {308.80 II}; Mg {333.21 I}; Cr {301.49 I}; Al {308.215 I}. Также показано, что разбавление вещества проб от двух до 50 и более раз не является помехой к получению точных результатов, тем самым позволяет увеличить верхнюю границу определяемых содержаний фтора.

Таким образом, представленная эмиссионная методика определения фтора по кантам молекулярных полос дополненная многомерным градуированием одновременно по природным и техногенным стандартным образцам имеет ряд преимуществ:

- аналитическая процедура достаточно проста свободна от химической пробоподготовки и позволяет определять фтор от кларковых содержаний до 65 % мас.;
- минимизация спектральных и неспектральных влияний, возникающие при вариации минерального состава образцов, при многомерном градуировании не обременяет

аналитика дополнительной процедурой нахождения стандартных образцов адекватного состава к пробам, что не всегда возможно;

- при анализе неохарактеризованных по составу проб использование МЛР-градуировки более эффективно, т.к. не требует предварительного определения типа каждой пробы.

Кроме этого, единая МЛР-градуировка, в которой минимизированы спектральные и матричные влияния, позволила при определении фтора в разнотипных СО подтвердить и уточнить аттестованные и рекомендованные содержания фтора, а также установить отсутствующие данные (рисунок 3.1.2).

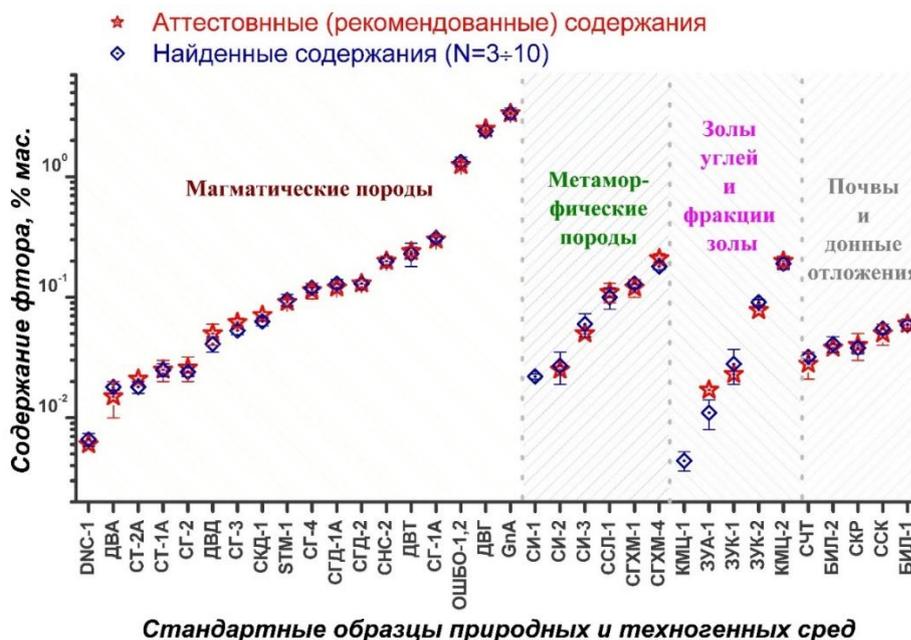


Рисунок 3.1.2 – Содержание фтора в стандартных образцах разного состава и генезиса, установленное при МЛР-градуировании методики

Практическая значимость. Проведённые исследования легли в основу расчётов, позволяющих актуализировать документацию стандартных образцов кластера «Почвы и зола» коллекции ИГХ СО РАН.

3.2 Одновременное сцинтилляционное атомно-эмиссионное определение валовых содержаний БМ: метрологические характеристики методик

Теория метода АЭС ДР со сцинтилляционной регистрацией спектров основана на измерении интенсивности индивидуальных всплесков на линиях аналита и связи суммы этих интенсивностей с содержанием аналита. Спектры испускания от частиц исследуемого вещества получаются после непрерывного введения порошковой пробы в плазму дугового разряда. Высокоскоростная регистрация спектров позволяет разделять между собой

сцинтилляции¹. Интенсивность и продолжительность отдельных кратковременных вспышек на конкретной длине волны аналита пропорциональна количеству атомов этого элемента, возбуждённых во время пролёта частиц вещества через плазму. Для счёта количества частиц, содержащих аналит, обязательным условием является разрешение вспышек во времени. Для выполнения этого условия используются регистрирующие системы с величиной базовой экспозиции детектора², согласованной со временем нахождения частиц в плазме дугового разряда.

Методика анализа основана на получении оптических спектров при

- непрерывном введении аналитической навески исследуемого вещества в горизонтальную дугу переменного тока;
- испарении частиц вещества, пролетающих через плазму;
- сцинтилляционной регистрации излучения с базовой экспозицией 2-4 миллисекунды; и обработке сцинтилляционных спектров:
- измерение аналитических сигналов на длинах волн линий аналитов;
- определение валовых содержаний аналитов с помощью градуировки;
- установление распределения по крупности частиц-носителей благородных металлов (БМ: золото, серебро, платина, палладий, родий, рутений, иридий и осмий).

В методике формирования и измерение аналитического сигнала при сцинтилляционной регистрации спектров базируется на так называемом нулевом пороге³, который позволяет отделить полезный аналитический сигнал от шумов регистрирующей системы и спектрального фона. Спектральный фон – это интенсивность сплошного спектра дугового разряда, используемого спектрального оборудования, макросостава исследуемого объекта (алюмосиликаты, карбонаты, черные сланцы, полиметаллические и сульфидные руды др.). Величина нулевого порога (Pr_0) рассчитывается по сцинтилляционным спектрам образцов сравнения, имеющих макросостав близкий к исследуемым образцам и известное

¹ Отдельные индивидуальные кратковременные вспышки на конкретной длине волны аналита, возникающие при прохождении и испарении частиц порошка через плазму. Каждый элемент, из которого состоит анализируемое вещество, может быть представлен в виде сцинтилляционного спектра – набора сигналов, содержащих количественную информацию о величине, функционально связанной с содержанием аналита и регистрируемой в ходе анализа вещества.

² Время накопления (интегрирования) сигнала фотодиодной линейкой, установленное в программном обеспечении прибора и ограниченное минимальной базовой экспозицией сборки (техническими характеристиками сборки линеек)

³ Численный фильтр для выделения полезных сигналов в сцинтилляционных спектрах. При сцинтилляционной регистрации величина нулевого порога совпадает с величиной контрольного опыта.

на уровне кларка⁴ и ниже валового содержание аналитов. В спектрах таких образцов на длинах волн аналитов регистрируются только электронные шумы и сплошной спектр дугового разряда. Распределение шумов фона во времени описывается нормальным законом. Поэтому выделение полезного аналитического сигнала на этих длинах волн в других образцах возможно с помощью 3σ -критерия для усреднённых величин СКО аналитических сигналов, т.е. $Pr_0 = 3 \times \text{СКО}$.

Валовые содержания аналитов по методике находятся с помощью градуировок, построенных по полученным полезным аналитическим сигналам из сцинтилляционных спектров образцов сравнения (ОС) природных и техногенных сред и их аттестованным смесям. Спектры ОС регистрирует в аналогичных условиях, что и сцинтилляционные спектры анализируемых проб. В качестве градуировочной зависимости используется логарифмический вид эмпирической зависимости Ломакина-Шайбе $\lg I = a_1 + a_2 \lg C$, где $\lg I$ и $\lg C$ – логарифмы величин аналитического параметра спектральной линии и массовой доли элемента соответственно, a_1, a_2 – оценки, полученные методом наименьших квадратов. Достоверность результатов определения валового содержания аналитов достигается варьированием числа единичных измерений – при определении содержания ниже 0.5 мг/кг для двух параллельных измерений.

Крупность частиц БМ вычисляется по эмпирическим зависимостям, установленным для конкретного спектрального комплекса. Для этого с помощью ОС, в которых известны распределения по крупности частиц БМ, находят соотношения интенсивности импульса от времени свечения частицы и её диаметра. При установлении этой связи проводится эксперимент, таким образом, чтобы каждый класс размерности был охарактеризован минимум 20 частицами. В связи с тем, что время базовой экспозиции составляет не более 4 мс, длительность каждой сцинтилляции можно отнести к одной из групп, в которых длительность сцинтилляций имеет разные временные длительности (τ): 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28. Для каждой группы рассчитывается средняя интенсивность вспышки, и устанавливается экспоненциальная зависимость средней интенсивности определённому диаметру частиц.

Оборудование. Методика может быть реализована на спектральном комплексе, включающем полуавтоматическую установку "Поток" со встроенным электродуговым генератором "Шаровая молния", дифракционный спектрограф СТЭ-1 с трёхлинзовой системой освещения и высокоскоростной многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС (сборка из 4 фотодиодных линеек БЛПП-369М1 с минимальной базовой

⁴ Среднее содержания (мг/кг) в литосфере составляет Ag – 2×10^{-6} ; Au – 4×10^{-7} ; Pd – 1×10^{-6} ; Pt – 5×10^{-7} ; Ir и Rh – 1×10^{-7} ; Ru и Os – 50×10^{-7} .

экспозицией 4 мс) или спектрометре "Гранд-Поток", в котором дифракционный спектрограф СТЭ-1 заменён спектрографом Гранд с двухлинзовой системой освещения, а МАЭС является сборкой из 14 фотодиодных линеек БЛПП-4000 с минимальной базовой экспозицией 0.5 мс.

Комплекс и спектрометр обеспечивают:

- испарение материала природных и техногенных дисперсных проб, непрерывно вводимых в горизонтальную дугу переменного тока;
- возбуждение атомов и молекул в плазме дугового разряда;
- разложение излучения в монохроматический спектр;
- фотоэлектрическую регистрацию спектров путём преобразования световых сигналов в электрические сигналы на спектральном комплексе в диапазонах длин волн $242.3 \div 277.4$ и $313.4 \div 344.3$ нм с соответствующей каждому интервалу обратной линейной дисперсией 0.37 и 0.47 нм/мм и на спектрометре в диапазонах длин волн $188 \div 350$ нм спектральное разрешение 0.45 нм/мм;
- измерение интенсивности спектральных линий, выделение полезных аналитических сигналов.

Режимы управления спектральным комплексом для получения, регистрации и обработки спектров задаются и реализуются в программе "Атом".

Режимы получения и регистрации спектров. Поскольку в САЭС наблюдение и регистрация аналитического сигнала выполняются в трёхмерных координатах с учётом следующих информативных признаков: время накопления сигнала, 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 каждого варианта аналитического оборудования были установлены оптимальные режимы регистрации и обработки спектров чтобы обеспечить определение БМ и некоторых их спутников.

Экспериментально определено, что для перечисленного оборудования режимы работы установки "Поток" одинаковые:

- дуговой разряд переменного тока с прерывистым включением, частотой 100 Гц в первые три секунды скважность тока составляет 94 % при силе тока 30 А, а последующее время скважность тока – 95 % при силе тока 22 А (при определении золота и серебра) или 27 А (при определении платины и палладия);
- работа дезинтегратора при частоте 391 Гц и импульсом каждые 10 мкс препятствует комкованию вещества образцов и засорению воронки;

- скорости подачи образца в плазму по транспортёрной ленте должна быть не более 13 мм/секунду;
- обжиг электродов для очистки от продуктов горения предыдущих образцов 8 с и время регистрации излучения – 13.5 с.

У этих приборов имеются два основных отличия, причинами которых являются разные физические характеристики фотодиодных линеек. В первую очередь, базовые экспозиции отличаются: для комплекса – 4 мс, для спектрометра – 3 мс. Во вторую, линейки БЛПП-369М1 установлены с большими "мёртвыми" зонами, а БЛПП-4000 установлены без них. В связи с этим на спектральном комплексе возможно определять только золото, серебро, платину и палладий; а с помощью спектрометра – более 30 элементов, в том числе весь список БМ и их спутников (таблица 3.2.1). В этой таблице приведены для каждого анализа алгоритмы выделения слабых сцинтилляционных сигналов и результаты определения нулевых пороговых значений, которые рассчитаны с помощью образцов с кларковыми содержаниями этих элементов. В расчёте для каждого анализа использовано от 3 до 7 стандартных образцов разного состава, каждый из которых был повторно измерен не менее 10 раз. В общей сложности для установления способов обработки сцинтилляционных сигналов на спектральном комплексе обработано более 280 спектров, а для спектрометра – более 1950 спектров. Также выявлено, чтобы надёжно определять весь список БМ из-за их значительно отличающихся химических и физических свойств необходимо реализовывать последовательно две методики. Первая методика для определения золота и серебра с учётом минеральных ассоциаций по металлам платиновой группы, а вторая – для металлов платиновой группы с учётом минеральных ассоциаций по золоту и серебру. Благодаря такому подходу итоговый протокол содержит информацию о всём списке изучаемых БМ, а также элементный состав их интерметаллидов и минеральных ассоциаций. За счёт корректного выбора аналитических линий, записываемых в сцинтилляционном режиме, способов учёта шумов и оптимизированных градуировок пределы определения валовых содержаний всех БМ (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru) составили $1\text{-}50\cdot 10^{-7}$ % мас., также существенно снижены пределы определения их элементов-спутников в золоторудных месторождениях [124]. Таким образом, экспериментально подтверждено теоретическое предсказание Я.Д. Райхбаума о снижении пределов обнаружения элементов в прямом анализе методом САЭС ДР до двух порядков, если в геологической пробе они представлены неоднородно распределёнными собственными минеральными фазами [125]. Кроме этого, оказывается возможным характеристика элементных составов интерметаллидов и минеральных ассоциаций всех БМ, оценить размеры и распределения по крупности частиц самородных Au, Ag, Pt и Pd [126].

Таблица 3.2.1. – Список аналитических линий, способов обработки сцинтилляционных сигналов и нулевых порогов на разном спектральном оборудовании для САЭС

Аналит	Длина волны, нм / Степень ионизации	Способ обработки сцинтилляционных сигналов			
		Комплекс		Спектрометр	
		Алгоритм	Нулевой порог (Пр ₀)	Алгоритм	Нулевой порог (Пр ₀)
Ag	328.028 I	Расширенный	0.1	Базовый	0.06
Au	267.595 I	Расширенный	0.07	Расширенный	0.06
Pd	340.458 I	Базовый	0.043	Базовый	0.085
Pt	265.945 I	Базовый	0.44	Расширенный	0.063
Os	283.863 I	Нет данных		Базовый	0.085
Rh	343.489 I			Расширенный	0.1
Ru	343.6737 I			Стабильный	0.056
Al	196.0205 II			Базовый	0.1
As	286.044 I			Базовый	0.065
Bi	306.772 I			Стабильный	0.25
Cd	326.1055 I			Стабильный	0.055
Co	304.4 I			Базовый	0.1
Cr	267.879 II			Базовый	0.1
Cu	301.0838 I			Базовый	0.072
Fe	196.061 I			Базовый	0.3
Hg	194.163 II			Базовый	0.1
Ir	292.479 I			Расширенный	0.04
Mo	320.8838 I			Базовый	0.05
Nb	295.088 II			Базовый	0.07
Ni	305.0818 I			Базовый	0.083
Pb	261.4175 I			Базовый	0.1
S	191.4061 I			Расширенный	0.1
Se	195.162 I			Базовый	0.1
Sb	206.833 I			Базовый	0.08
Si	19.4333 I			Базовый	0.01
Sn	286.333 I			Базовый	0.04
Ta	296.332 I			Базовый	0.073
Te	238.575 I			Базовый	0.035
Ti	308.8037 II	Базовый	0.1		
U	286.568 II	Базовый	0.5		
W	289.6442 I	Базовый	0.1		
Zn	343.5015 I	Базовый	0.1		
Zr	267.863 I	Базовый	0.1		

Правильность результатов САЭС ДР анализа подтверждена методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), сканирующей электронной микроскопией и рентгеновским микроанализом (СЭМ-РСМА). Все проведённые исследования позволили начать оценку правильности, точности и воспроизводимости разработанной методики согласно отраслевым стандартам, разработанным в ФГУП ВИМС [127-130], для двух вариантов аналитического оборудования. Однако малое число исполнителей по этой тематике (один человек), также задействованных в тематике метрологического обеспечения аналитических работ Блок 4 настоящего отчёта, было препятствием вычисления метрологических характеристик (МХ) для всех вариантов оборудования и методик. В связи с этим были определены МХ только для методики

определения золота и серебра на спектральном комплексе. Они оценены по стандартным образцам (таблица 3.2.2), каждый образец был повторён не менее 80 раз, т.е. обработано более 2000 сцинтилляционных спектров. Кроме этого, установлено, что для улучшения точности результатов определения содержания серебра ниже 0.02 мг/кг и золота ниже 1 мг/кг необходимо увеличить число параллельных измерений с двух до четырёх (таблица 3.2.3).

Таблица 3.2.2 – Стандартные образцы состава природных и техногенных сред, используемые для оценки МХ

Образец			Опорные значения, мг/кг		Производитель
Индекс	Номер СО	Тип	Au	Ag	
Кв-1	СОП	Кварцит	< 0.004	< 0.0025	ИГХ СО РАН, г. Иркутск
СГ-3	ГСО 3333-85	Гранит агапитовый	–	0.06	
ССВ-1	ГСО 6104-91	Святоносит	–	0.02	
СКД-1	ГСО 6103-91	Кварцевый диорит	–	0.075	
СГ-2	ГСО 812-85	Аляскитовый гранит	0.0007	0.11	НИИПФ ИГУ, г. Иркутск
ОСО 65-86	KZ.03.01.00209-2010	Почва	0.0067	–	ТОО "Центргеоаналит", г. Караганда
ОСО 64-86	KZ.03.01.00208-2010	Почва	0.0076	–	
ОСО 63-86	ОСО 63-86	Почва	0.023	–	
СТ-2А	ГСО 8671-2005	Трапп	0.0026	0.05	ИГХ СО РАН, г. Иркутск
СГД-2А	ГСО 8670-2005	Габбро эссекитовое	0.004	0.09	
СЗХ-3	ГСО 2740-83	Хвосты флотации	0.9±0.1	0.31±0.02	ИГХ СО РАН, г. Иркутск
СЗР-4	ГСО 8816-2006	Хвосты флотации золотосодержащей руды	2.13±0.05	0.36±0.003	
СЗР-3	ГСО 8815-2006	Золотосодержащая руда	4.25±0.11	0.715±0.009	
ПИЭН 673	ГСО 5941-91	Хвосты флотации золотосульфидной руды	0.95±0.06	0.32±0.04	НИИПФ ИГУ, г. Иркутск
ПИЭН 674	ГСО 5942-91	Хвосты гравитации золотосульфидной руды	1.9±0.1	0.58±0.06	
ПИЭН 612	ГСО 5933-91	Золотосульфидная руда	4.6±0.2	1.1±0.1	
СЧС-1	ГСО 8549-04	Черный сланец	0.10±0.02	0.1±0.02	ИГХ СО РАН, г. Иркутск
СЛг-1	ГСО 8550-04	Черный сланец	2.5±0.3	0.47±0.08	
РЗС-04	ГСО 8634-2004	Золотосодержащая руда	6.4±0.6	17.3±0.7	ОАО "Иргир- едмет", г. Иркутск
ВТ-1	ГСО 926-76	Руда сульфидная медно-никелевая	0.26±0.04	2.6	ОАО "Сибцветмет- ниипроект", г. Красноярск
ПИЭН 613	ГСО 5934-91	Золотосульфидная руда	8.9 ± 0.6	1.8 ± 0.2	НИИПФ ИГУ, г. Иркутск
ПИЭН 644	ГСО 5938-91	Флотоконцентрат золотосульфидной руды	36 ± 1	6.5 ± 0.7	
ПИЭН 643	ГСО 5937-91		33 ± 1	6.4 ± 0.7	
СЗК-3	ГСО 2739-83	Флотоконцентрат	34 ± 1	5.7 ± 0.3	ИГХ СО РАН, г. Иркутск
РЗСМ-5	ОСО 434-10	Золотосульфидная упорная руда	13.5 ± 0.3	4.47 ± 0.43	ООО "Золото- рудная компания "Майское", г. Певек

Таблица 3.2.3 Диапазоны определяемых содержаний элементов; значения показателей повторяемости, воспроизводимости, точности методики (мг/кг) и категория результатов, получаемые при доверительной вероятности (P=0,95) и n=4

Аналит	Диапазон измерения массовой доли	Показатель			Количество параллельных измерений
		точности, $\pm\Delta$	повторяемости, $\sigma_r^{\text{отн}}$	воспроизводимости, $\sigma_R^{\text{отн}}$	
Ag	От 0.02 до 0.20	1.33	2.81	0.68	4
	свыше 0.20 до 2.0	1.06	0.48	0.54	2
	свыше 2.0 до 15	0.82	0.20	0.42	2
Au	От 0.005 до 0.50	0.67	0.61	0.34	4
	свыше 0.50 до 2.0	0.51	0.32	0.26	4
	свыше 2.0 до 10	0.29	0.23	0.15	2

Практическая значимость. Полученные результаты свидетельствуют о разработанной технологии прямого определения валовых содержаний благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru) и их элементов-спутников, а также минеральных ассоциаций в геологических и технологических образцах.

3.3 Методика одновременного атомно-эмиссионного определения валовых содержаний макро- и микроэлементов по способу испарения из канала графитового электрода в дуговой разряд вещества образцов разного состава и генезиса

Экспертный анализ экспериментального материала проведён с целью оценки применимости разработанной методики одновременного атомно-эмиссионного определения макро- и микроэлементов по способу полного испарения вещества из канала графитового электрода в дуговой разряд вещества к образцам горных пород и руд, почв и растений, рыхлых и донных отложений, золы углей и твердого остатка снега. Этот этап является необходимым звеном объединения накопленного материала перед расчётом метрологических характеристик (МХ) методики. Для этого выполнено сопоставление получаемых разработанной методикой результатов с данными других методов анализа и СО. Такая оценка для образцов золы углей и твердого остатка снега проведена в 2023 г., в 2024 г. исследованы возможности анализа горных пород и руд, почв и растений.

Горные породы, руды, рыхлые отложения. При геологоразведочных работах и технологических исследованиях золоторудных месторождений необходимо определение массовой доли не только золота, но также попутных полезных компонентов (медь, цинк, свинец и др.), элементов-спутников (редкие и рассеянные элементы – серебро, кадмий, висмут) и технологически вредных примесей, таких как: мышьяк, сурьма, сера и др.

Метод АЭС является относительным, т.к. предусматривает установление градуировочных зависимостей аналитических сигналов определяемых элементов от их содержания по образцам с опорными (аттестованными, рекомендованными) значениями их массовых долей [124, 131]. Существующие СО состава золотосодержащих руд обычно

аттестованы только на рудные, полезные и/или мешающие (3-10) компоненты, нередко данные по макросоставу не приводятся даже как рекомендуемые [132]. Однако состав макрокомпонентов вещества СО существенно меняется в зависимости от типа руд, что требует корректировки градуировок из-за необходимости учёта матричных эффектов и неконтролируемых латентных влияний элементов друг на друга как для прямых методов, так и требующих изменения агрегатного состояния пробы перед измерением. Например, при использовании методов, предусматривающих переводение проб в раствор, список определяемых элементов и выбор способа химической пробоподготовки также зависит от типа руды [133, 134].

В ЦКП ИГХ СО РАН методика АЭС ДР разработана для атомно-эмиссионного спектрального комплекса на основе спектрографа ДФС-458С (АО «КОМЗ», РФ). Комплекс включает спектроаналитический генератор «Везувий-2» для испарения вещества из канала графитового электрода и возбуждения эмиссионных спектров в вертикальном дуговом разряде постоянного тока; фотоэлектрическую запись спектров осуществляли многоканальным анализатором МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», РФ). Обработка спектров выполнена в коммерческом ПО «Атом». Использовали графитовые электроды и графитовый порошок квалификации *ос.ч* (ООО "Карботек", РФ). Градуировочные зависимости построены по наборам стандартных образцов и их смесей. Взвешивание градуировочных образцов, графитового порошка и их смесей выполняли на аналитических весах ЛВ-210А (ЗАО Сартогосм, Россия). Для оценки аналитических возможностей многоэлементной методики АЭС-ДР, разработанной для одновременного определения большого числа макро- и микроэлементов были собраны результаты анализа восьми стандартных образцов золотосодержащих различного состава и генезиса (таблица 3.3.1).

Результаты АЭС-ИСП и РФС получены в ИАЦ АО «Иргиредмет» (г. Иркутск). Растворы для методик АЭС-ИСП приготовлены тремя вариантами химической пробоподготовки (разложение смесями кислот в открытых системах; сплавление) [135]: АЭС-ИСП-1 – неполное кислотное разложение в царской водке, АЭС-ИСП-2 – полное кислотное разложение в смеси хлористоводородной, азотной, фтористоводородной и хлорной кислот, АЭС-ИСП-3 – сплавление со смесью гидроксида калия и пероксида натрия. Операционные условия инструментального окончания анализа одинаковы, поэтому растворы проб перед измерением разбавляют, чтобы их солевой состав был близок к составу градуировочных растворов.

Таблица 3.3.1 – Диапазоны содержаний золота и породообразующих элементов в изученных стандартных образцах

Стандартный образец	Материал образца	Число аттестованных (рекомендуемых) содержаний элементов	Содержание Au, г/г	Диапазоны содержаний макрокомпонентов, % мас.
ГСО 3485-86 / СГХМ-3	Рыхлые отложения	32 (9)	1.3 ± 0.11	SiO ₂ 25÷72; Al ₂ O ₃ 5÷13; CaO 0.5÷18; MgO 0.5÷12; P ₂ O ₅ , K ₂ O, Na ₂ O <3; MnO, TiO ₂ <1; Fe _{общ} 4 ÷ 8; S, As < 0.5
ГСО 3486-86 / СГХМ-4		34 (9)	0.11	
ГСО 8815-2006 / СЗР-3	Золото-содержащие руды	5	4.25±0.11	SiO ₂ 45÷72; Al ₂ O ₃ 11÷15; CaO 4÷20; MgO, K ₂ O, Na ₂ O <3; MnO, TiO ₂ , P ₂ O ₅ <1; Fe _{общ} 4÷6; As, Sb, S _{общ} 0.1÷4
ГСО 8634-05 / РЗС-2004		6	6.4±0.6	
СОП РЗС-1-2000		8		
СОП РПМ ИАЦ-5-08	Полиметаллические руды	10	106 ± 6 ¹	SiO ₂ 80÷93; Al ₂ O ₃ , TiO ₂ <2; MnO, K ₂ O, Na ₂ O, CaO, MgO, P ₂ O ₅ <0.3; Fe _{общ} , S _{общ} <2
СОП РПМ ИАЦ-6-08		10	229 ± 9 ¹	
СОП РПМ ИАЦ-7-08		8 (1)	0.76 ± 0.16 ¹	

Примечание ¹ – ориентировочное значение массовой доли установлено по данным пробирного анализа

Межметодный контроль результатов, полученных по разработанной методике АЭС ДР, выполнен с привлечением как прямых аналитических методов (рентгенофлуоресцентная спектрометрия – РФС), так и требующих перевода твердых проб в раствор (АЭС-ИСП, МС-ИСП, ААС в пламени и ААС с предварительным пробирным концентрированием Au и Ag – ПрААС) и т.д., которые представлены в таблице 3.3.2. Распространенность химических элементов в изверженных и осадочных горных породах и нижние границы их определения атомно-эмиссионными методиками в геологических образцах перечислены в таблице 3.3.3.

Список аналитов по методике АЭС ДР включает 35-38 элементов (таблица 3.3.3), в том числе породообразующие макроэлементы (Si, Al, Ca, Mg, Fe и Na), микроэлементы средней летучести (Mn, P, Ba, Sr, Ni, Co, V и др.) и тугоплавкие (Zr, Nb, Ti, В, Ве, Y, La и др.) [146]. Необходимо отметить, что аналитическая навеска нередко в несколько раз меньше представительной массы, установленной для аналитов в ГСО – 0.05-0.1 г, что ухудшает воспроизводимость результатов и увеличивает доверительные интервалы средних значений массовых долей. Ограничением методики с дуговым разрядом, горящим на воздухе, является невозможность определения низких содержаний серы, селена и теллура.

Таблица 3.3.2 – Используемые методы (методики) и массы аналитических навесок

Методы и методики анализа	Обозначение	Масса аналитической навески, г	Ссылка
Атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом (способ испарения вещества из канала электрода)	АЭС ДР	0.02	[117, 136]
Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (два варианта кислотного разложения проб и сплавление проб с гидроксидом калия)	АЭС-ИСП-1, АЭС-ИСП-2, АЭС-ИСП-3	0.100-1.00	[135]
Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	АЭС-ИСП	0.1-0.3	[138]
Гравиметрическое определение серы общей и сульфатной в рудах и продуктах их переработки	Г	0.10-2.00	[139]
Пробирный атомно-абсорбционный анализ	ПраАС	25-50	[140]
Пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия	ААС	0.100-2.50	[141, 142]
Экстракционно-флуориметрическое определение селена с 2,3-диаминонафталином	ФлДАН	0.1–0.2	[143]
Рентгенофлуоресцентная спектрометрия	РФА	2.0	[144]
Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	МС-ИСП	0.1	[145]

Определение массовых долей 10-26 микроэлементов (Ag, As, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sn, Te, V, W, Zn и Zr) в стандартных образцах разнообразного состава выполняли с использованием методики с дуговым разрядом – АЭС ДР и индуктивно связанной плазмой АЭС-ИСП [135] (таблица 3.3.3). Наименьшие матричные влияния получены для варианта методики АЭС-ИСП-1 при способе, использующем царскую водку, так как анализируемые растворы не требуют значительного разбавления, а присутствующие в них хлористоводородная и азотная кислоты оказывают наименьшее депрессирующее влияние на аналитические сигналы в ИСП [147, 148].

Количественное определение массовой доли выполняли для 16-17 элементов (таблица 3.3.3): Ag, As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Se, Te, Zn и S. Этот способ обеспечивает практически полный перевод в раствор всех сульфидов, селенидов, теллуридов, арсенидов металлов, полиметаллических, железных и марганцевых руд, т.е. элементов-спутников золота (Ag, As, Bi, Cd, Zn, Cu, Mo и др.), хотя не приводит к полному извлечению некоторых форм золота и элементов платиновой группы из алюмосиликатных пород. Этот же способ пробоподготовки используют в методике АЭС-ИСП [138] для определения массовой доли серы. Список аналитов для варианта методики АЭС-ИСП-2 увеличивается до 26-27 элементов: Ag, Al, B, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Se, Sr, Te, V и Zn. В этом способе химической пробоподготовки используемая смесь кислот для перевода в растворимое состояние элементов, в том числе порообразующих, которые входят в состав большинства силикатных и сульфидных минералов вмещающих пород золоторудных месторождений [149, 150].

Таблица 3.3.3 – Распространенность химических элементов в изверженных и осадочных горных породах и нижние границы их определения атомно-эмиссионными методиками в геологических образцах

Аналит	Ед. изм.	Распространенность в горных породах		АЭС методики измерений				
				[135]			[136]	
		изверженные	осадочные	ИСП-1	ИСП-2	ИСП-3	ДР	
Si	%	19.0-32.3	2.4-36.8				0.0001	
Al		0.45-8.85	2.0-10.45		0.0010	0.01	0.0001	
Fe		2.7-9.85	0.38-6.5		0.0010	0.01	0.0001	
Ca		0.7-6.72	2.53-31.24		0.0100	0.01	0.0050	
Mg		2.18-25.9	0.004-4.7		0.0100	0.01	0.0001	
K		0.03-3.34	0.24-2.6		0.0100			
Na		0.57-3.0	0.04-4.0		0.0100		0.0030	
Ti		500-9000	400-4600			0.001	1	
Au		г/т	0.004	н/д				0.8
Ag			0.01-0.11	0.01-0.11	1	1		0.03
As			0.5-2.4	1-13	5			70
B			1-15	10-230		5		2
Ba			1-830	10-2300			10	10
Be			0.2-5.5	0.1-3		2		0.1
Bi	0.001-0.01		н/д	5	5		1	
Cd	0.05-0.22		0.01-0.42	2	2		3	
Co	1-200		0.1-740	2	2		1	
Cr	2-2000		9-100			10	5	
Cu	5-100		1-250	2	2		1	
Ga	1.5-30		н/д				1	
Ge	1-1.5		н/д				1	
Hg	0.01-0.09		0.01-0.4	5				
La	0.1-60		н/д		2		7	
Li	0.5-40		5-66				10	
Mn	60-2000		1-6700	2	2	10	1	
Mo	0.2-1.5		0.03-27	2	2		5	
Nb	1-35		н/д				5	
Ni	4-2000		2-225	2	2		2	
P	170-1600		170-1500	5	5		50	
Pb	0.15-20		7-80	3	3		1	
S	100-400		240-3000	500 [138]				
Sb	0.1-0.26		0.05-6	3	3		50	
Sc	2.5-24		н/д		2		1	
Se	0.05		0.05-0.6	5	5			
Sn	1-3		0.1-10			10	1	
Sr	10-800		20-2000		3		30	
Te	0.001		н/д	5	5		200	
Tl	0.01-1.5		н/д				1	
V	30-250		20-130		2		5	
W	0.07-2.2		н/д			10	10	
Y	20-40		н/д		2		5	
Zn	30-130		16-165	2	2		20	
Zr	30-500	19-220			10	1		
Число аналитов				17	27	11	35-38	

Примечание. Пустые клетки таблицы – элемент по данной методике не определяется;
н/д – нет данных

Хотя список аналитов для вариантов методики АЭС-ИСП-1 и АЭС-ИСП-2 отличается, нижние границы определяемых содержаний практически одинаковы (таблица 3.3.3). Вариант методики АЭС-ИСП-3 позволяет определять породообразующие и микроэлементы в объектах, содержащих труднорастворимые минералы олова, циркония, хрома [149, 150]. Однако растворы, полученные после сплавления, требуют значительного разбавления для снижения солевого фона и матричных влияний [148] до приемлемого для измерений уровня. Это уменьшает число определяемых элементов до 10-13 (Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Sn, Ti, W и Zr), ухудшая пределы определения элементов (таблица 3.3.3).

Результаты определения микроэлементного состава стандартных образцов золотосодержащих руд с использованием атомно-эмиссионных методик [117, 136-138], их сравнение между собой и с результатами контрольных методик [139-146], полученными независимыми аналитическими методами в ИАЦ АО «Иргиредмет», ЦКП ИГХ СО РАН, Исследовательском центре АО «Полюс Красноярск», представлены в таблицах 3.3.4 и 3.3.5. Для каждой методики АЭС по многолетним результатам внутреннего лабораторного контроля были составлены выборки данных (количество результатов $n = 3 \div 26$), рассчитаны средние значения массовой доли элемента и доверительные интервалы ($C \pm \Delta_C$).

В таблице 3.3.4 приведены аттестованные ($A \pm \Delta_A$) / рекомендованные (A) и найденные разными методами (методиками) анализа характеристики ($C \pm \Delta_C$) элементного состава для ГСО состава рыхлых отложений СГХМ-3 и золотосодержащей руды СЗР-3, в таблице 3.3.5 – для трёх СОП полиметаллических руд. Аттестованные содержания и средние значения массовых долей аналитов, найденных экспериментально различными методами анализа, а также статистическую значимость расхождения среднего результата измерения (C) с аттестованным значением (A) компонента в ГСО оценивалась по t -критерию, рассчитанному согласно [151, п. 6.3.2.].

Выполнение условия $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$ трактовалось как отсутствие статистически значимых различий среднего результата определения и аттестованного значения содержания аналита в СО. Число определяемых микроэлементов (20-18) по методике АЭС-ДР для всех стандартных образцов оказалось больше по сравнению с разными вариантами методики АЭС-ИСП (не более 17). С учетом более низких пределов обнаружения информативность методики АЭС-ДР оказалась выше.

Таблица 3.3.4 – Результаты анализа ГСО состава рыхлых отложений СГХМ-3 и золотосодержащей руды СЗР-3

ГСО	Элемент	A ± ΔA	C±ΔC			
			ДР	ИСП-1	ИСП-2	Контрольные методики
СГХМ-3	Au	1.3 ± 0.1	1.3± 0.3	н/о	н/о	1.3 ^{ПрААС}
	Ag	2.6 ± 0.4	2.4 ± 0.3			2.2 ^{ААС}
	As	90	100 ± 20	90 ± 6	74 ± 13	
	Ba	350 ± 60	360 ± 40	н/о	330 ± 20	356 ± 9 ^{МС}
	Bi	10	6.9 ± 1.0	<5	<5	
	Cd	3.5	3.4 ± 1.0	<2	<2	
	Co	11 ± 2	12.7 ± 1.8	12 ± 0.3	13 ± 0.2	13 ± 1 ^{МС}
	Cr	28 ± 3	33 ± 3	н/о	31 ± 1	34 ± 3 ^{МС}
	Cu	260 ± 20	270 ± 35	260 ± 5	270 ± 20	280 ± 10 ^{ААС}
	Hg		н/о	<5	н/о	
	Mn	3900 ± 200	3500 ± 300	3600 ± 80	3800 ± 60	3600 ± 200 ^{ААС}
	Mo	29 ± 3	34 ± 2	26 ± 0.3	28 ± 1	31 ± 2 ^{ААС}
	Ni	19 ± 3	25 ± 3	18 ± 0.3	19 ± 4	17 ± 1 ^{МС}
	P	7900 ± 200	7300± 500	8100 ± 200	8200 ± 200	
	Pb	200	190 ± 12	140 ± 2	160 ± 10	163 ± 4 ^{МС}
	S	500 ± 100	н/о		н/о	
	Sb		14 ± 5	14 ± 1	15 ± 2	
	Se		н/о	<5	<5	
	Sn	4 ± 1	5.3 ± 1.0	н/о	н/о	
	Te		н/о	<5	<5	
V	70 ± 10	71 ± 1	н/о	86 ± 7	92 ± 12 ^{МС}	
W		26 ± 4	н/о	40 ± 0.7	48 ± 3 ^{МС}	
Zn	140 ± 10	145 ± 17	120 ± 10	130 ± 10	142 ± 5 ^{МС}	
Zr	70 ± 10	75± 15	н/о	н/о	72 ± 5 ^{МС}	
Число анализов по методике			20	15	17	
СЗР-3	Au	4.25±0.11	4.5 ± 1.0	н/о	н/о	4.17 ^{ПрААС}
	Ag	0.715±0.009	1.2±0.1	<1	<1	0.89 ^{ААС}
	As	10000±90	9900±200	10600±200	10700±200	
	Ba		570±100		530±30	
	Bi		<1	<5	<5	
	Cd		<1	<2	<2	
	Co		31 ± 2	27±0.2	29±4	
	Cr		93 ± 5	н/о	100±10	
	Cu		64 ± 4	50±0.2	56±12	56±3 ^{ААС}
	Hg		н/о	<5	н/о	
	Mn		1900±100	1700±30	1800±90	1800±80 ^{ААС}
	Mo		2.3 ± 1.0	<2	<2	
	Ni		76 ± 5	73±0.6	86±8	
	P		630 ± 60	520±20	580±30	
	Pb		20 ± 3	12±1	16±3	
	S	32700±700	н/о	35900±700	36700±600	
	Sb	26.0±4.1	29 ± 2	26±1	29±3	
	Se		н/о	<5	<5	
	Sn		2.9 ± 1.0	н/о	н/о	
	Te		н/о			
V		64 ± 5	н/о	70±5		
W		3.1 ± 1.0	н/о	н/о		
Zn		120 ± 10	87±0.6	95±6	110±1 ^{ААС}	
Zr		160±30	н/о	н/о		
Число анализов по методике			20	16	14	

Таблица 3.3.5 – Результаты анализа СОП состава полиметаллических руд

СО	Элемент	A±Δ _A	C±ΔC				
			ДР	ИСП-1	ИСП-2	ИСП-3	Контрольные методики
РПМ ИАЦ- 5-08	Au		145±20	н/о	н/о	н/о	106 ^{ПрААС}
	Ag	247±5	>100	243±2	231±6	н/о	242±3 ^{ААС}
	As	1350±160	1940±30	1330±8	н/о	1290±60	1520±70 ^{РФС}
	Ba	970	1500±50	930±10	950±10	910±30	970±10 ^{РФС}
	Bi	5400±300	>500	5500±70	5200±90	н/о	5350±100 ^{РФС}
	Co		3.0±0.6	<2		н/о	
	Cr		120±50	н/о	71±3	75±3	
	Cu	8600±300	8800±600	8800±90	8500±200	9000±100	8800±100 ^{ААС}
	Hg	18±1	н/о	17±0.4	н/о	н/о	
	Mn		83±20	100±4	130±10	92±4	75±3 ^{РФС}
	Mo	200±60	220 ± 10	200±2	200±3	180±4	160±10 ^{РФС}
	Ni		10±3	3.0±0.1		н/о	
	P		200±30		430±6	430±40	350±8 ^{РФС}
	Pb	390±10	530±60	380±4	400±8	370±20	380±10 ^{РФС} 380±10 ^{ААС}
	S		н/о	6300±300	н/о	н/о	
	Sb	6400±300	8500±400	6300±50	6300±60	6100±200	6300±60 ^{РФС} 6700±70 ^{ААС}
	Se	420±10	н/о	410±4	430±10	440±20	330±40 ^{РФС} 400±50 ^{ФлДАН}
	Sn	2900	3200±200	н/о	н/о	3200±90	3500±600 ^{РФС}
	Te	14000±700	14400±1000	13200±200	14700±300	14000±800	14600±60 ^{РФС}
	V	110	135 ± 10			83±3	110±9 ^{РФС}
W	70	64 ± 11	н/о	н/о		66±3 ^{РФС}	
Zn		120±3					
Zr	210	240±20	н/о	н/о	200±2	210±30 ^{РФС}	
РПМ ИАЦ- 6-08	Au		560±100	н/о	н/о	н/о	229 ^{ПрААС}
	Ag	210±5	>100	208±6	198±5	н/о	206±2 ^{ААС}
	As	510±20	940±50	530±10	550±20	480±10	540±30 ^{РФС}
	Ba	280	480±100	300±7	290±5	260±5	280±6 ^{РФС}
	Bi	11800±1100	>500	14200±400	12700±500	11100±100	12000±60 ^{РФС}
	Co		н/о	<3			
	Cr		170±50	н/о	200±9	180±4	
	Cu	630±30	690±30	650±10	610±10	670±20	750±80 ^{РФС} 620±10 ^{ААС}
	Hg	270±10	н/о	270±9	н/о	н/о	
	Mn		57±15	59±12	58±2		51±3 ^{ААС}
	Mo	54±2	61±9	54±2	53±0.4	51±2	59±1 ^{РФС}
	Ni		6±2	<2	<2	н/о	
	P		<200		230±10	210±20	240±9 ^{РФС}
	Pb	150±10	240±50	160±20	160±3	140±5	140±10 ^{РФС} 160±30 ^{ААС}
	S		н/о	1500±400	1400±20	н/о	
	Sb	16600±700	19600±500	16700±300	16800±400	н/о	16000±200 ^{РФС} 16900±100 ^{ААС}
	Se	1070±60	н/о	1070±160	1140±30	1060±20	1830±150 ^{ФлДАН}
	Sn	1500	1900±260	н/о	н/о	1400±30	1500±100 ^{РФС} 1200 ^{ААС}
	Te	42700±3200	н/о	42000±1500	43800±1100	42500±1600	41400±200 ^{РФС}
	V	30	25±3	н/о		30±1	32±3 ^{РФС} ; 43 ^{ААС}
W	70	69±5	н/о	н/о		65±3 ^{РФС}	
Zn		130±8	н/о	н/о			
Zr	180	200±20	н/о	н/о	160±1	180±20 ^{РФС} , 160 ^{ААС}	

Продолжение таблицы 3.3.5

СО	Элемент	A±Δ _A	С±ΔС				
			ДР	ИСП-1	ИСП-2	ИСП-3	Контрольные методики
РПМ ИАЦ- 9-08	Au		< 1	н/о	н/о	н/о	0.76±0.02 ^{ПрААС}
	Ag	54±1	54±4	53±0.8	48±3	н/о	53.0±0.6 ^{ААС}
	As	1450±40	2200±500	1470±10	н/о	1450±30	1540±60 ^{РФС}
	Ba		740±190	360±4	350±4	330±6	320±30 ^{РФС}
	Bi	22±1	н/о	20±1		н/о	50±10 ^{РФС}
	Co		2.3±1.0	<2	н/о	н/о	
	Cr		140±50	н/о	130±10	130±5	
	Cu	2200±100	1860±180	2200±20	2200±30	2400±100	1900±100 ^{РФС} ; 2200±50 ^{ААС}
	Hg		н/о	<5			
	Mn		80±20	75±2	94±1	66±0.6	66±1 ^{РФС}
	Mo		11±2	6±0.1		н/о	27±0 ^{РФС}
	Ni		5±2	3±0.2		н/о	
	P		<200		140±3	110±30	300±8
	Pb	41±2	37±10	39±0.5	44±2	н/о	40±4 ^{РФС} ; 36±3 ^{ААС}
	S		н/о	2800±100	н/о	н/о	
	Sb	4000±400	7300±270	3900±70	3900±200	4500±70	4000±100 ^{ААС} ; 5400±200 ^{РФС}
	Se	55±3	н/о	51±0.7	56±3	59±2	43±16 ^{РФС} ; 46±1 ^{ДР}
	Sn	40	20 ± 3	н/о	н/о		41±8 ^{РФС}
Te	150±10	200±50	150±3	160±8	170±20	240±30 ^{РФС}	
V	20	13±2	н/о			15±2 ^{РФС}	
W	21	13±3	н/о	н/о		21±3 ^{РФС}	
Zn		130±10	н/о	н/о			
Zr		78±158	н/о	н/о	46±1	43±6 ^{РФС}	
Число аналитов по методике			18-20	15	10-14	10-13	

Почвы и растения. Результаты анализа сопряженных сред "почва – растение", полученные методикой АЭС ДР и РФС, были использованы для количественного определения содержаний Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba и Pb в иглах карликовой ели *Picea canadensis conica*, голубой колючей ели *Picea pungens glauca*, а также в техногенной почве, на которой растут эти деревья [152]. Точность данных, полученных по методике АЭС ДР, продемонстрирована сравнением с результатами РФС-ПВО и анализом сертифицированных стандартных образцов состава почв (ООКО151 – светло-каштановая почва, CGL 302 Н-2 – монгольская каштановая почва) и растительных материалов (ГСО 8922-2007 состава листа берёзы – ЛБ-1, ГСО 8921-2007 состава элодеи канадской – ЭК-1), для которых установлена метрологическая прослеживаемость.

Практическое применение. Применение методики АЭС ДР для разных аналитических задач обеспечивает одновременное определение большого числа элементов от кларковых содержаний до процентов в геологических объектах разнообразных по составу и генезису при приемлемых финансовых и временных затратах. Полученные разными методами (методиками) согласованные аналитические данные позволяют

расширить список элементов, установить новые опорные, а также скорректированные некоторые ориентировочные значения массовых долей ряда элементов в СО разного состава и генезиса, а также использовать эти СО для градуирования и контроля правильности результатов методов с различными физическими и химическими основами в аналитической практике испытательных лабораторий ИГХ СО РАН, АО «Иргиредмет» и других профильных предприятий.

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

4.1 Изучение стабильности вещества многоэлементных государственных стандартных образцов состава донного ила и донных отложений оз. Байкал (БИЛ-1 и БИЛ-2)

Стандартные образцы (СО) в системе обеспечения единства измерений являются эффективными, мобильными и доступными средствами «воспроизведения, хранения и передачи характеристик состава или свойств веществ (материалов)» [153, ст. 8, п. 1]. Однако, согласно действующему законодательству РФ, применение таких СО ограничено сроком годности и сроком действия типа СО. В случае если производитель СО не представил своевременно заявку в Росстандарт о внесении изменений в части срока действия типа СО, то этот СО переводят в категорию «недействующих типов». Отсутствие своевременного продления срока действия типа СО состава исключает его применение в сфере Государственного регулирования обеспечения единства измерений (ГР ОЕИ) [154]. Такое ограничение касается, в первую очередь, многоэлементных ГСО единичного производства, при разработке которых выполнены одноразовые отбор и приготовление вещества общим весом 300-400 кг, и аттестация метрологических характеристик проведена способом межлабораторного эксперимента по результатам, полученным разными методами химического анализа.

Целью настоящего исследования явилось изучение стабильности вещества и аттестованных МХ двух многоэлементных ГСО единичного производства, разработанных в 1989-1995 гг. (производитель ИГХ СО РАН): ГСО 7126-94 состава донного ила оз. Байкал (БИЛ-1) и ГСО 7176-95 состава донных отложений оз. Байкал (БИЛ-2). Исследование включало обобщение ранее полученных и новых данных о минеральном и гранулометрическом составах порошков каждого ГСО, новое экспериментальное оценивание однородности распределения элементов и величин минимальных представительных навесок вещества. Последнее необходимо для того, чтобы обосновать применение современных, в первую очередь, многоэлементных методов (методик) химического анализа илов, донных отложений разных водоемов и водотоков. Также представляет интерес обсуждение целесообразности процедур оценки стабильности аттестованных метрологических характеристик ГСО, рекомендуемых в Р.50.2.031-2003 [155], в отсутствии уточнения их величин и корректировки списка элементов.

Актуальность продления срока годности и возможности применения по целевому назначению ГСО БИЛ-1 и БИЛ-2 обусловлена их уникальной информативностью,

отсутствием аналогов в РФ и мире, а также востребованностью при аналитическом контроле в сфере ГР ОЕИ.

Многоэлементные стандартные образцы глубоководного донного ила из средней котловины озера к востоку от о. Ольхон (БИЛ-1) и донных отложений акватории Малого моря оз. Байкал (БИЛ-2) были разработаны в рамках комплексной программы "Палеолимнология Байкала" для формирования общей модели водно-осадочной системы озера и выявления антропогенных факторов его загрязнения.

ГСО предназначены для аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений массовой доли элементов и компонентов по методикам измерений, применяемым при определении состава донных отложений различных бассейнов (водоемов и водотоков) химическими, физическими и физико-химическими методами. БИЛы образуют контрастную пару веществ, которые служат реперами при оценке техногенного загрязнения экосистемы оз. Байкал и обеспечивают метрологическую поддержку решения широкого круга аналитических задач по проблемам бассейна оз. Байкал и других водоемов.

Новые исследования минерального состава порошков БИЛ-1 и БИЛ-2 были проведены (аналитик к.г.-м.н. Канева Е.В.) методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker, Германия). Минеральные фазы идентифицированы с помощью Базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2 (ICDD, 2007) и индцированы с применением программного обеспечения EVA (Bruker, 2007). В программе TOPAS 4 (Bruker, 2008) определяли относительное процентное содержание фаз. Стандартное отклонение полуколичественных результатов порошковой рентгеновской дифракции и предел обнаружения фаз составляют 0-10 и 0-5%, соответственно. Ранее полученные и новые данные о минеральном составе БИЛ-1 и БИЛ-2 не противоречат друг другу и согласуются с литературными данными, что подтверждает стабильность минеральных составов вещества многоэлементных ГСО.

Стабильность гранулометрических составов порошков БИЛ-1 и БИЛ-2 продемонстрирована новыми экспериментальными данными о распределении частиц порошка по размерам с помощью лазерного дифракционного анализатора частиц HELOS/BR (Sympatec, Германия) при выполнении измерений в воздушной среде (таблица 4.1.1). Таким образом, за период более 25 лет изменение размеров частиц и, в целом, гранулометрического состава материалов БИЛ-1 и БИЛ-2 не выявлено. Это свидетельствует об отсутствии при длительном хранении процессов изменения крупности вещества стандартных образцов, т.е. стабильности их агрегатного состояния.

Таблица 4.1.1 – Гранулометрический состав сертифицированных стандартных образцов БИЛ-1 и БИЛ-2, оцененный разными способами

ГСО	Способ измерения	Год	Фракция (мкм), %							
			<25	25-36	36-40	40-45	45-50	50-63	63-71	71-80
БИЛ-1	Ситовой	1991	88.1	4.90	1.7	0.2	1.6	2.2	0.8	0.5
	Анализетте 22	1993	97.0	1.20	0.8	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2
	Паспорт	1994	92.3	3.00	1.3	0.2	0.8	1.5	0.5	0.4
	HELOS/BR	2014	94.18	3.91	0.68	0.65	0.36	0.21	0.01	нет
БИЛ-2	Ситовой	1992	73.55	16.81	3.89	0.90	1.97	2.20	0.35	0.29
	Анализетте 22	1993	94.02	2.22	0.48	0.58	0.56	1.10	0.58	0.46
	Паспорт	1995	83.78	9.52	2.19	0.74	1.27	1.65	0.47	0.38
	HELOS/BR	2014	79.55	11.17	2.53	2.62	1.81	1.93	0.33	0.10

Новое исследование однородности порошковых материалов стандартных образцов экспериментально выполнено (аналитики ст. науч. сотр. д.ф.-м.н. Шабанова Е.В., вед. инж. Чернышова О.М.) для навесок 0.05; 0.075; 0.10; 0.12 и 0.15 г (БИЛ-1) и навесок 0.075, 0.10 и 0.15 г (БИЛ-2) согласно ГОСТ 8.531-2002 по результатам измерения интенсивностей 33 химических элементов с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом [118]. По интенсивностям спектральных линий аналитов, полученным на современном комплексе для атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом, состоящем из ДФС-458С с фотодиодными линейками МАЭС и установки "Поток" (ВМК-Оптоэлектроника, Россия), вычислены погрешности от неоднородности и новые представительные массы. Обоснованы новые представительные массы порошков БИЛ-1 и БИЛ-2 для определения 33 химических элементов. Для других элементов/компонентов представительные массы порошков приписаны элементам-индикаторам, которые характеризуют устойчивые минеральные ассоциации, или соответствуют минимальным аналитическим навескам, применённым в контрольных методиках химического анализа. Новые представительные пробы (таблица 4.1.2) для аналитов в образцах БИЛ-1 и БИЛ-2 оказались меньше в 2-10 раз по сравнению с установленными ранее на основе потенциальной неоднородности. Они соответствуют массам аналитических навесок, используемым в современных методиках химического анализа. Тем не менее, следует отметить, что, несмотря на близкие значения содержания одного и того же элемента в БИЛ-1 и БИЛ-2, их представительные массы нередко отличаются вследствие разного минерального и гранулометрического составов этих образцов.

Таблица 4.1.2 – Новые представительные массы для определения 33 элементов в сертифицированных стандартных образцах БИЛ-1 и БИЛ-2

Элемент	Единицы измерений величины	БИЛ-1			БИЛ-2		
		Значение массовой доли	Допустимая представительная масса (г), при которой не наблюдается влияние фасовки		Значение массовой доли	Допустимая представительная масса (г), при которой не наблюдается влияние фасовки	
			Паспорт, 1994	новые данные		Паспорт, 1995	Новые данные
Si	Массовая доля, %	28.52	0.35**	0.32	29.17	0.21	0.20
Al		7.18	0.22	0.12	7.52	0.24	0.10
Ti		4140	0.07	0.075	0.456	0.21	0.10
Fe		4.91	0.13	0.10	3.77	0.21	0.10
Mn		0.31	0.13	0.10	0.0929	0.09	0.075
Mg		1.2	0.22	0.21	1.87	0.27	0.15
Ca		1.32	0.13	0.13	5.06	0.38	0.38
Na		1.45	0.13	0.10	2.31	0.27	0.15
K		1.83	0.13	0.075	1.25	0.27	0.10
P		0.15	0.07	0.075	0.0606	0.59	0.075
Ag	Массовая доля, 10 ⁻⁴ %	0.17*	н/д	0.075	0.04	н/д	0.075
As		18	0.26	0.075	3.7	н/д	0.10
B		34	0.35	0.075	11.5	н/д	0.075
Ba		710	0.22	0.12	530	0.38	0.10
Bi		<1*	н/д	0.075	0.5	н/д	0.15
Cd		<1*	н/д	0.120	0.4	н/д	0.075
Co		18	0.26	0.075	17	0.4	0.10
Cr		66	0.60	0.050	158	0.56	0.075
Cu		52	0.15	0.075	18	0.4	0.10
Ga		16	0.22	0.10	13.2	н/д	0.10
Ge		1.4	0.49	0.075	1.36	н/д	0.075
Li		37	0.15	0.15	8.5	0.38	0.075
Mo		2.9	0.4	0.075	1.6	н/д	0.075
Nb		12	0.35	0.075	10	0.51	0.10
Ni		54	0.07	0.075	31	0.24	0.075
Pb		21	0.49	0.075	14	0.4	0.075
Sb		0.95*	н/д	0.075	1.2	н/д	0.075
Sn		3.2	0.35	0.075	3.7	0.46	0.075
Tl		0.6	н/д	0.10	<2	н/д	0.15
V		110	0.40	0.075	105	0.56	0.075
W	4.3*	н/д	0.075	0.8	н/д	0.15	
Zn	96	0.13	0.05	64	0.38	0.075	
Zr	156	0.40	0.12	204	0.38	0.10	

Примечание. * отмечены рекомендованные /информационные массовые доли элементов.

** Ранее установленные представительные навески элементов, которые оценены по новым экспериментальным данным значительно меньшими величинами, выделены жирным шрифтом

Новые эксперименты по оценке однородности материала БИЛов и расчету представительных проб показали, что, если разработчик не имеет возможности экспериментальным путем оценить массу представительной пробы для какого-либо элемента, то следует указывать массу минимальной аналитической навески того метода

(методики), результаты которого были включены в выборку данных для установления аттестованной массовой доли этого элемента (табл. 4.1.3).

Таблица 4.1.3 – Масса наименьшей представительной пробы для ГСО БИЛ-1 и БИЛ-2

ГСО	Элемент / компонент	Масса наименьшей представительной пробы, г
БИЛ-1	Cr, Zn, Y	0.050
	Ce, Cs, Eu, Hf, Lu, Nd, Ni, P, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, U, Yb	0.070
	Ag, As, B, Bi, Co, Cu, F, Ge, Mo, Nb, Pb, Sb, Sn, V, W	0.075
	Be, Fe _{общ} , Mn, Na, Dy, Er, Gd, Hg, Ho, La, Lu, Pr, Se, Sr, Tm, Tl	0.10
	Al, Ba, Cd, Ga, Zr	0.12
	Ca, Cs, La, Li	0.15
	C _{орг} , CO ₂ , FeO	0.20
	Mg	0.22
	Si	0.32
	S _{общ}	0.49
	ППП, H ₂ O ⁺ , H ₂ O ⁻	1.0
БИЛ-2	Ag, B, Cd, Ge, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sn, V, Zn	0.075
	Al, As, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe _{общ} , Ga, Gd, Ho, K, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Sc, Sm, Sr, Tb, Ti, Tm, Y, Yb, Zr	0.10
	Bi, Cs, Mg, Na, Rb, Tl, W	0.15
	Si, C _{орг} , CO ₂ , FeO	0.20
	Ca	0.38
	ППП, S _{общ} , H ₂ O ⁺ , H ₂ O ⁻	0.5-1.0

Стабильность установленных метрологических характеристик 49 элементов в БИЛ-1 и 30 элементов в БИЛ-2 изучена в условиях естественного старения в соответствии с рекомендациями Р.50.2.031-2003 по способу, который предусматривает установление зависимости погрешности аттестованного значения СО от времени.

Для статистической обработки собраны аналитические данные, полученные при проведении внутреннего лабораторного контроля по стандартным образцам в лабораториях Аналитического отдела ИГХ СО РАН и в рамках статистического контроля точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа [128, 129], а также опубликованные в открытой печати с применением аналитических методов (методик), которые основаны на разных физических и химических принципах: АЭС-ДР, ПАЭС, АЭС-ИСП, ААС, МС-ИСП, ИНАА, РФС, П, Г, Т и СФ. Для БИЛ-1 было собрано 2935 измерений для 45 элементов, массовые доли которых аттестованы, для БИЛ-2 – более 1500 измерений для 29 элементов. За последние 20 лет наибольшее число данных было получено методами АЭС с разными источниками возбуждения атомов (дуговой разряд, индуктивно связанная плазма и пламя) и МС-ИСП. Большинство методик измерений, использованных для анализа СО БИЛ-1 и БИЛ-2, аттестованы и соответствуют III категории "Классификация методик анализа минерального сырья по точности результатов

анализа". Прослеживаемость результатов анализа к единице величины «массовая доля компонента» обеспечена применением компетентными испытательными лабораториями, в том числе аккредитованными на соответствие ГОСТ ISO / IEC17025, поверенных средств измерений и стандартных образцов утвержденных типов, имеющих установленную метрологическую прослеживаемость. Это позволило объединить измерения в общие выборки для каждого элемента, объем которых существенно превышал требуемое количество данных для оценивания стабильности. Исходя из минимального числа измерений, требуемых для исследования стабильности ГСО, за промежуток времени между измерениями был принят один год. Если массовая доля элемента было измерена несколько раз в течение какого-либо года, то полученные в течение каждого года результаты измерений усредняли согласно рекомендациям Р.50.2.031-2003.

Для разных элементов вариации времени годности СО БИЛ-1 составили от 50 лет до 91 года. Минимальные значения времени годности материала – 50 лет – получены для Ge, Rb и Th. Этот же минимальный срок годности приписан аттестованным значениям массовых долей элементов, для которых индивидуальные измерения не выполняли, но которые входят в устойчивые природные ассоциации с компонентами / элементами-индикаторами: FeO – MnO; S_{общ} – Fe₂O_{3общ} и Yb – Y. Для разных элементов в СО БИЛ-2 вариации времени годности составили от 46 до 140 лет. Минимальные значения – 46 лет – получены для Sr и La. Этот же минимальный срок годности приписан аттестованным значениям массовых долей соединения FeO, для которого индивидуальные измерения не выполняли, но вероятность изменения его массой доли связана с процессами одновременными окисления железа и марганца. Отсутствие влияния времени хранения на стабильность метрологических характеристик СО БИЛ-2 для компонентов Fe₂O_{3общ} и MnO установлено по экспериментальным данным в течение периода 48 лет, т.е. более чем заявляемые 45 лет.

Минимальный срок годности экземпляра ГСО 7126-94 состава донного ила оз. Байкал (БИЛ-1) оценен в целом как 50 лет от даты выпуска, то есть до 01 июля 2044 года. Минимальный срок годности экземпляра ГСО 7176-95 состава донных отложений оз. Байкал (БИЛ-2) оценен в целом как 45 лет от даты выпуска, то есть до 28 февраля 2040 года. Внесённые изменения отражены в Федеральном государственном фонде средств измерений "Аршин" в записях: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/392643> и <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/392604>.

Эти же минимальные сроки годности приписаны аттестованным значениям массовых долей элементов, для которых индивидуальные измерения не выполняли, но

которые входят в устойчивые природные геохимические ассоциации с элементами-индикаторами.

Изучение минерального и гранулометрического составов БИЛ-1 и БИЛ-2, выполненное повторно, свидетельствует о стабильности вещества сертифицированных стандартных образцов, а, следовательно, и его элементных составов, которые охарактеризованы установленным при аттестации значениями массовых долей элементов и компонентов. Накопление новых данных об элементных составах БИЛ-1 и БИЛ-2, полученных за длительный период времени в условиях развития современных методов (методик) химического анализа, следует использовать для уточнения установленных МХ и расширения списка аттестованных элементов. Однако, для этого необходима коррекция процедур продления сроков годности и действия многоэлементных стандартных образцов утвержденных типов единичного изготовления, что не предусмотрено в документе Р.50.2.031-2003 и других нормативных документах.

Практическое значение. В настоящее время количество приготовленного материала каждого СО составляет более 150 кг, тогда как современные аналитические методы химического анализа оперируют в большинстве своём навесками менее нескольких граммов, что позволит использовать ГСО БИЛ-1 и БИЛ-2 по целевому назначению в сфере ГР ОЕИ.

Выполненные исследования показали, что целесообразно пересмотреть и увеличить число аттестованных массовых долей элементов в ГСО БИЛ-1 и БИЛ-2 в связи с изменением списка актуальных аналитических методов и методик, используемых в аналитической практике испытательных центров и лабораторий в России и за рубежом. Для этого рекомендовать соответствующим метрологическим организациям РФ запланировать методические и экспериментальные работы по обновлению процедур доаттестации СО единичного производства, а также их финансирование.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты проведенных в 2024 г. исследований по теме проекта заключаются в следующем.

В области рентгенофлуоресцентной спектromетрии проведены работы по совершенствованию методического обеспечения определения некоторых элементов с целью оценки экологической ситуации на территориях Иркутской области, подверженных техногенной нагрузке. Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения фтора в пробах снегового покрова, которая сопоставима по точности с потенциометрической методикой. Предлагаемая методика позволила экспрессно и производительно оценить уровень загрязнения территории вблизи предприятий алюминиевой промышленности. Кроме этого, усовершенствована методика рентгенофлуоресцентного определения Cr, Ni, Cu, Zn, As и Pb в растениях, произрастающих на загрязненных территориях. Отсутствие стандартных образцов состава растительных материалов обусловило разработку специальных приёмов для градуирования, что расширило диапазоны определяемых содержаний аналитов.

Проведены исследования возможности идентификации химической формы меди в минералах из зоны окисления месторождений (гидросульфатов, гидрокарбонатов и некоторых других) по рентгеновским спектрам в области $\text{CuK}\beta$ -линии на рентгенофлуоресцентном спектрометре, предназначенном для элементного анализа и имеющим сравнительно низкую разрешающую способность. Показано, что спектр $\text{CuK}\beta$ -линии малахита (гидрокарбонат) заметно отличается от спектров образцов сульфидной и сульфатных руд. Сульфатные и сульфидные минералы меди не могут быть надежно идентифицированы при совместном присутствии с помощью анализа спектров в области $\text{CuK}\beta$ -линии.

В области рентгеноструктурного анализа исследования были сосредоточены на изучении кристаллохимических особенностей, фазовой стабильности и механизмов структурной деформации минералов ридмерджерита и стиллуэллита, с использованием высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции. Соединения стиллуэллитового типа активно исследуются и применяются в материаловедении как стеклокерамика с сегнетоэлектрическими свойствами и как люминофоры. Минерал ридмерджерит рассматривается в качестве оптического компонента в терагерцевой спектроскопии.

Методами электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии проведена оценка состава минеральных включений микронных размеров, содержащих палладий и сопутствующие элементы, в

рудах и рудопроявлениях. Определены размеры включений палладий содержащих фаз (более 5 мкм), для которых применимы методы коррекции аналитического сигнала, хорошо установленные только для «массивных» образцов. Показано, что эффект флуоресценции элементов матрицы, окружающей частицу, не позволяет установить принадлежность этих элементов примесям в частицах, размер которых меньше длины пробега анализируемого рентгеновского излучения ($\approx 10-15$ мкм). Идентификация примесей Ni, Cu, Fe может быть проведена сравнением содержания при использовании в качестве аналитических параметров *K*- и *L*-линий рентгеновского спектра.

Методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа изучено распределение сложных бериллийсодержащих силикатных фаз (β -кварца, петалита и берилла), кристаллизующихся в зональных образцах. Установлен их химический состав и подтверждено вхождение всех 4-х видообразующих элементов исходной системы MgO – BeO – Al₂O₃ – SiO₂. Установлены и систематизированы закономерности перераспределения видообразующих элементов в структуре фаз, формирующихся в области кристаллизации бериллиевого индиалита. Установлены сосуществующие метастабильные и стабильные минеральные фазы.

Методика химической пробоподготовки образцов ультра и гипербазитов усовершенствована за счёт кислотной минерализации в сушильном шкафу. Она показала свою эффективность и экспрессность по сравнению с ранее использованными вариантами пробоподготовки. Благодаря применению предложенного способа пробоподготовки, получены новые данные о содержаниях РЗЭ в образцах дунита, перидотита и гарцбургита, а также уточнены содержания РЗЭ в стандартных образцах российского и международного производства: ГСО 4233-88 СДУ-1 дунит, ИГХ СО РАН, Россия; JP-1 перидотит, Япония, DTS-1 дунит, США.

С помощью разработанных в ИГХ СО РАН методик дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии изучен элементный состав образцов золы энергетических углей. Выполнено сопоставление полученных результатов с данными других спектральных методов. Показано, что при анализе золы энергетических углей разработанные АЭС ДР методики обладают значительными аналитическими возможностями (скорость анализа, большой список анализируемых элементов без применения химической пробоподготовки, точность определения аналитов в широких диапазонах их содержаний, разумные финансовые затраты). Все проведённые исследования легли в основу расчётов, позволяющих актуализировать документацию стандартных образцов кластера «Почвы и зола» коллекции ИГХ СО РАН.

С целью установления метрологических характеристик методики одновременного сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения валовых содержаний БМ выполнен сбор и анализ большого массива экспериментального материала для спектрального комплекса на базе спектрографа СТЭ-1 (4 фотодиодных линейки) и спектрометра Гранд-Поток (14 фотодиодных линеек). Установлено, что на спектральном комплексе возможно определять только золото, серебро, платину и палладий; а с помощью спектрометра – более 30 элементов, в том числе весь список БМ и их спутников. Для каждого аналита определены соответствующие алгоритмы выделения слабых сцинтилляционных сигналов и вычислены нулевые пороговые значения. Также выявлено, чтобы надёжно определять весь список БМ из-за их значительно отличающихся химических и физических свойств необходимо реализовывать последовательно две методики. Первая методика для определения золота и серебра с учётом минеральных ассоциаций с металлами платиновой группы, а вторая – для металлов платиновой группы с учётом минеральных ассоциаций с золотом и серебром. Благодаря такому подходу итоговый протокол содержит информацию о всём списке изучаемых БМ, а также элементный состав их интерметаллидов и минеральных ассоциаций. За счёт корректного выбора аналитических линий, записываемых в сцинтилляционном режиме, способов учёта шумов и оптимизированных градуировок пределы определения валовых содержаний всех БМ (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru) составили $1\text{-}50\cdot 10^{-7}$ % мас., существенно снижены пределы определения их элементов-спутников. Полученные результаты свидетельствуют о разработанной технологии прямого определения валовых содержаний благородных металлов и их элементов-спутников, а также минеральных ассоциаций в геологических и технологических образцах.

Оценена применимость разработанной методики одновременного атомно-эмиссионного определения макро- и микроэлементов (более 30 аналитов) по способу полного испарения вещества из канала графитового электрода в дуговой разряд вещества к анализу горных пород и руд, почв и растений, рыхлых и донных отложений, золы углей и твердого остатка снега. Выполнено сопоставление получаемых разработанной методикой результатов с данными других методов и СО природных и техногенных сред. Применение методики АЭС ДР для разных аналитических задач обеспечивает одновременное определение большого числа элементов в диапазонах от кларковых содержаний до процентов в геологических объектах разнообразных по составу и генезису при приемлемых финансовых и временных затратах.

Изучена стабильность вещества многоэлементных государственных стандартных образцов состава донного ила и донных отложений оз. Байкал (БИЛ-1 и БИЛ-2). Показано, что накопление новых данных об элементных составах этих ГСО, полученных за

длительный период времени в условиях развития современных методов (методик) химического анализа, можно использовать для уточнения установленных МХ и расширения списка аттестованных элементов. Оценены минимальные сроки годности ГСО 7126-94 состава донного ила оз. Байкал (БИЛ-1) и ГСО 7176-95 состава донных отложений оз. Байкал (БИЛ-2) в целом как 50 и 45 лет от даты выпуска, соответственно. Внесённые изменения отражены в Федеральном государственном фонде средств измерений "Аршин". Выполненные исследования показали, что целесообразно пересмотреть и увеличить число аттестованных массовых долей элементов в ГСО БИЛ-1 и БИЛ-2 в связи с изменением списка актуальных аналитических методов и методик, используемых в аналитической практике испытательных центров и лабораторий в России и за рубежом. Рекомендовано соответствующим метрологическим организациям РФ запланировать методические и экспериментальные работы по обновлению процедур доаттестации СО единичного производства, а также их финансирование.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Янин Е.П. Фтор в окружающей среде (распространенность, поведение, техногенное загрязнение) // Экологическая экспертиза. – 2007. – N 4. – С. 2-98.
2. Филимонова Л.М., Паршин А.В., Бычинский В.А. Оценка загрязнения атмосферы в районе алюминиевого производства методами геохимической съемки снегового покрова // Метеорология и гидрология. – 2015. – N 10. – С. 75-84.
3. Головных Н.В., Бычинский В.А., Филимонова Л.М., Глазунов О.М. Геоэкологические исследования загрязненности почв в зоне действия алюминиевого завода // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2014. – N 3. – С. 224-232.
4. Янченко Н.И., Баранов А.Н., Яскина О.Л. Распределение компонентов выбросов алюминиевого производства в атмосфере и атмосферных осадках Байкальского промышленного региона // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2014. – N 3. – С. 56-60.
5. Лисецкая Л.Г., Шаяхметов С.Ф. Уровень загрязнения снегового покрова фтористыми соединениями в зоне выбросов алюминиевого производства // Здоровье населения и среда обитания. – 2021. – N 3. – С. 41-46.
6. Белозерцева И.А. Техногенное воздействие на снежный покров Верхнего Приангарья // География и природные ресурсы. - 1999. - N 2. - С. 46-51.
7. Просекин С.Н., Амосова А.А., Чубаров В.М., Бычинский В.А. Оценка эколого-геохимического состояния техногенно-нагруженных пригородных районов г. Шелехов и г. Иркутск по данным снегогеохимического мониторинга // Геосферные исследования. – 2023. – N 3. – С. 140-153.
8. Давыдова Н.Д. Транслокация техногенного фтора в растениях степей юга Минусинской котловины // Успехи современного естествознания. – 2016. – N 8. – С. 173-177.
9. Amosova A.A., Chubarov V.M., Prosekin S.N., Kaneva E.V. X-ray Fluorescence Analysis of Snow Cover Solid Phase for Investigation of Emissions by Aluminum Industry and Combined Heat and Power Complex // Atomic Spectroscopy. – 2023. – Vol. 44, N 3. – P.169-177.
10. Chubarov V.M., Maltsev A.S., Amosova A.A., Chuparina E.V., Prosekin S.N., Sokolnikova J.V. Investigation of snow cover solid phase using total-reflection X-ray fluorescence method for an assessment of the environmental pollution // X-ray Spectrometry. – 2024. – Vol. 53, N 5. - P. 374-378.
11. Plešow A. X-ray induced alteration of specimens as crucial obstacle in XRF spectrometry of fluorine in rocks and soils // X-Ray Spectrometry. – 2012. – Vol. 42. – P. 19-32.

12. Кузьмина Т.Г., Тронева М.А., Ромашова Т.В. Роль петрогенных элементов в возбуждении рентгеновской флуоресценции фтора // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75, N 7. – С. 636-641.
13. Кузьмина Т.Г., Тронева М.А., Ромашова Т.В. Факторы, влияющие на результаты определения фтора в горных породах рентгенофлуоресцентным методом с использованием прессованных таблеток // Журнал аналитической химии. – 2022. – Т. 77, N 7. - С. 645-652.
14. Кузьмина Т.Г., Ромашова Т.В., Тронева М.А., Хохлова И.В. Опыт определения фтора в горных породах рентгенофлуоресцентным методом // Журнал аналитической химии. – 2023. – Т. 78, N 8. – С. 690-694.
15. Белозерова О.Ю., Королева Г.П., Павлова Л.А. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ твердых осадков снегового покрова как индикаторов загрязнения окружающей среды // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6, N 4. - С. 477-484.
16. Chubarov V., Cherkashina T., Maltsev A., Chuparina E., Amosova A., Prosekin S. Investigation of soils and pine needles using WDXRF and TXRF techniques for assessment of the environmental pollution of Shelekhov district, Eastern Siberia, by the aluminum industry and heat power engineering // Agronomy. – 2022. – Vol. 12, 454.
17. Мартынов А.М., Чупарина Е.В., Даргаева Т.Д. Исследование фенольных соединений и элементного состава подземных органов *Euphorbia fischeriana* Steud. // Химия растительного сырья. – 2022. – N 1. – С. 269-276.
18. Кабата-Пендиас А., Пандиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. - М.: Мир, 1989. – 439 с.
19. Singh V.K., Kawai J., Tripathi D.K. X-Ray fluorescence in biological sciences: Principles, instrumentation, and applications. – John Wiley & Sons Ltd., 2022 – 688 p.
20. Chuparina E.V., Revenko A.G. Application of X-ray spectral analysis in Russia to determine chemical elements in medicinal plants // Journal of Analytical Chemistry. – 2024. – Vol. 79, N 12. – P. 1679-1693.
21. Бояршинов В.Д., Зорина Е.В. Изучение элементного состава надземной части манжетки обыкновенной (*Alchemilla vulgaris* L.s.L.) и манжетки мягкой (*Alchemilla mollis* (BUSER.) ROTHM.) // Химия растительного сырья. – 2023. – N 4. – С. 299-305.
22. Токарева М.Г., Борисенко Е.В., Джавахян М.А., Чупарина Е.В., Вандышев В.В. Элементный состав растительной композиции экстракта сухого, полученного на ее основе, обладающего седативной активностью // Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т. 62, N 4. – С. 135-139.

23. Chuparina E.V., Maltsev A.S., Stolpovskaya E.V., Neverova N.A. Analytical control of Mn and Se in synthesized compounds, promising plant-derived medicines, by WDXRF and TXRF methods // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2022. – Vol. 197, 106542.
24. Трофимова Н.Н., Бабкин В.А., Вакульская Т.И., Чупарина Е.В. Исследование методов синтеза, строения и свойств комплексов флавоноидов с ионами металлов. Сообщение 1. Синтез и установление строения комплексов и солей дигидрокверцетина с цинком, медью (II) и кальцием в водных растворах // *Химия растительного сырья*. – 2012. – Т. 16, N 2. – С. 51-62.
25. Элементы фитотерапии. Особенности и правила использования растений в медицине: Учебно-методическое пособие для слушателей ФУСа. – Томск, –2001. – 28 с.
26. Salmerón-Manzano E., Garrido-Cardenas J.A., Manzano-Agugliaro F. Worldwide research trends on medicinal plants // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2020. – Vol. 17, 3376.
27. Симаков В.А., Вахонин Н.С., Исаев В.Е. Рентгенофлуоресцентный анализ комплексных руд // *Руды и металлы*. – 1995. – N 6. – С. 72-77.
28. Бахтиаров А.В., Зайцев В.А., Макарова Т.А. Многоэлементный рентгеноспектральный анализ руд и продуктов их переработки по способу стандарта-фона с использованием модифицированного универсального уравнения // *Журнал аналитической химии*. – 2007. – Т. 62, N 4. – С. 395-401.
29. Козлов А.С., Чижов П.С., Филичкина В.А., Филиппов М.Н. Определение минерального состава медных руд рентгеновскими методами // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2021. – Т. 87, N 10. – С. 5-11.
30. Белогуб Е.В., Хворов П.В., Новоселов К.А., Паленова Е.Е. Минеральный состав окисленных руд Удоканского месторождения медистых песчаников (Забайкалье, Россия): количественная оценка методом рентгеновской дифракции // *Минералы: строение, свойства, методы исследования: Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции / Екатеринбург (15-18 октября 2012 г.)*. – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2012. – С. 14.
31. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. – М.: Наука, 1966. – 245 с.
32. Филиппов М.Н., Куприянова Т.А., Лямина О.И. Одновременное определение содержания и формы нахождения элемента в твердом теле рентгенофлуоресцентным методом // *Журнал аналитической химии*. – 2001. – Т. 56, N 8. – С. 817-824.

33. Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л., Амиржанов А.А. Определение отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ в железных рудах по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра // Аналитика и контроль. – 2009. – Т.13, N 3. – С. 141-146.
34. Chubarov V.M., Suvorova D.S., Mukhetdinova A.V., Finkelshtein A.L. X-ray fluorescence determination of the manganese valence state and speciation in manganese ores // X-Ray Spectrometry. – 2015. – Vol. 44. – P. 436-441.
35. Chubarov V. New approach for direct determination of manganese valence state in ferromanganese nodules by X-ray fluorescence spectrometry // Minerals. – 2023. – Vol. 13, N 10, 1329.
36. Deutsch M., Hölzer G., Härtwig J., Wolf J., Fritsch M., Förster E. $K\alpha$ and $K\beta$ x-ray emission spectra of copper // Physical Review A. – 1995. – Vol. 51, N 1. – P. 283-296.
37. Vegelius J.R., Kvashnina K.O., Klintenberг M., Soroka I.L., Butorin S.M. Cu $K\beta_{2,5}$ X-ray emission spectroscopy as a tool for characterization of monovalent copper compounds // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2012. – Vol. 27, N 11, 1882.
38. Webster J.L.V., McIlquham J.D., Ganly B. Position dispersive X-ray fluorescence // Radiation Physics and Chemistry. – 2022. – Vol. 197, 110173.
39. Asada E., Takiguchi T., Suzuki Y. The effect of oxidation state on the intensities of $K\beta_5$ and $K\beta''$ of 3d-transition elements // X-Ray Spectrometry. – 1975. – Vol. 4, N 4. – P. 186-189.
40. Мезенцев С.Е., Яхно М.В. О минеральном составе пород и руд западного участка Удоканского месторождения меди // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАН. – 2012. – Vol. 40, N 1. – С. 44-48.
41. Remond G., Myklebust R., Fialin M., Nockolds C., Phillips M., Roques-Carnes C. Decomposition of wavelength dispersive X-ray spectra // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. – 2022. – Vol. 107. – P. 509-529.
42. Physical Reference Data, X-Ray and Gamma-Ray Data – [Электронный ресурс]. – URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayTrans/Html/search.html> (дата обращения 24.11.2024).
43. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica. – 1976. – A32. – P. 751-767.
44. Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Кристаллография и высокотемпературная кристаллохимия безводных боросиликатов щелочных и щелочноземельных металлов // Журнал структурной химии. – 2014. – Т. 55. – С. S163-S177.
45. Hawthorne F.C., Burns P.C., Grice J.D. The crystal chemistry of boron // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 1996. – Vol. 33, N 1. – P. 41-115.

46. Bruker: Topas V4. General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – Bruker AXS Inc.: Karlsruhe, Germany, 2008.
47. 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.
48. Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. Structures and phase transitions of PrBGeO₅ in the temperature range 20–800 °C // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1998. – Vol. 10. – P. 9975-9989.
49. Krzhizhanovskaya M. G., Kopylova Y.O., Obozova E.D., Zalesskii V.G., Lushnikov S.G., Gorelova L.A., Shilovskikh V.V., Ugolkov V.L., Britvin S.N., Pekov I.V. Thermal evolution of stillwellite, CeBSiO₅, a natural prototype for a family of NLO-active materials // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2023. – Vol. 318, 123786.
50. Деркачева Е.С., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С. Термическое поведение ридмерджерита NaBSi₃O₈ и сирлезита NaBSi₂O₅(OH)₂ // *Физика и химия стекла*. – 2017. – Т. 43, N 5. – С. 516-521.
51. Hackwell T.P., Angel R.J. The comparative compressibility of reedmergnerite, danburite and their aluminum analogues // *European Journal of Mineralogy*. – 1992. – Vol. 4. – P. 1221-1227.
52. Baur W.H., Joswig W., Müller G. Mechanics of the feldspar framework: crystal structure of Li feldspar // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1996. – Vol. 121. – P. 12-23.
53. Downs R.T., Yang H., Hazen R.M., Finger L.W., Prewitt C.T. Compressibility mechanisms of alkali feldspars: new data from reedmergnerite // *American Mineralogist*. – 1999. – Vol. 84. – P. 333-340.
54. Gatta G.D. Extreme deformation mechanisms in open-framework silicates at high-pressure: Evidence of anomalous inter-tetrahedral angles // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2010. – Vol. 28, N 1-3. – P. 78-84.
55. Angel R.J., Ross N.L., Zhao J., Sochalski-Kolbus L., Krüger H., Schmidt B.C. Structural controls on the anisotropy of tetrahedral frameworks: the example of monoclinic feldspars // *European Journal of Mineralogy*. – 2013. – Vol. 25, N 4. – P. 597-614.
56. Karthikeyani A., Sathriya N., Anbukumaran K. Photo luminescence studies of stillwellite type Eu³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ co-doped lanthanum borosilicate up conversion luminescent materials for solar energy applications // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 23. - P. 123-130.
57. Brow R.K., Schmitt M.L. A survey of energy and environmental applications of glass // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29, N 7. – P. 1193-1201.
58. Rahaman M.N., Day D.E., Bal B.S., Fu Q., Jung S.B., Bonewald L.F., Tomsia A.P. Bioactive glass in tissue engineering // *Acta biomaterialia*. – 2011. – Vol. 7, N 6. – P. 2355-2373.

59. Lv P., Wang C., Svensson B., Yu Y., Wang T., Edén M. Impact of the cation field strength on physical properties and structures of alkali and alkaline-earth borosilicate glasses // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, N 13. – P. 18094-18107.
60. Sigaev V.N., Stefanovich S.Y., Sarkisov P.D., Lopatina E.V. Stillwellite glass-ceramics with ferroelectric properties // *Materials Science and Engineering: B*. – 1995. – Vol. 32, N 1-2. – P. 17-23.
61. Shi Y., Liang J.K., Zhang H., Yang J.L., Zhuang W.D., Rao G.H. Crystal structure and vibrational spectra studies of stillwellite compounds NdBSiO₅ // *Journal of alloys and compounds*. – 1997. – Vol. 259, N 1-2. – P. 163-169.
62. Lotarev S.V., Lipatiev A.S., Lipateva T.O., Fedotov S.S., Naumov A.S., Moiseev I.A., Sigaev V.N. Ultrafast-laser vitrification of laser-written crystalline tracks in oxide glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2019. – Vol. 516. – P. 1-8.
63. Tostanoski N.J., Möncke D., Youngman R., Sundaram S.K. Structure-terahertz property relationship in sodium borosilicate glasses // *International Journal of Applied Glass Science*. – 2023. – Vol. 14, N 2. – P. 288-306.
64. Шендрик Р.Ю., Канева Е.В., Радомская Т.А., Панкратова В., Панкратов В. Спектроскопия стиллуэллита-(Ce) и ридмерджерита из щелочного месторождения Дара-й-Пиоз (Таджикистан) // *Материалы Годичного собрания РМО «Минералогическое геохимические исследования для решения проблем петро- и рудогенеза, выявления новых видов минерального сырья и их рационального использования» и Федоровской сессии 2023, СПб.* – 2023. – С. 337.
65. Канева Е.В., Панкратов В., Радомская Т.А., Белозерова О.Ю., Панкратова В., Шендрик Р.Ю. Оптическая спектроскопия боросиликатных минералов из щелочного месторождения Дара-й-Пиоз (Таджикистан) при возбуждении синхротронным излучением // *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, Москва.* – 2023. – С. 365-368.
66. Служеникин С.Ф. Платино-медно-никелевые и платиновые руды норильского района и их рудная минерализация // *Российский химический журнал*. – 2010. – Т. 54, N 2. – С. 38-49.
67. Мехоношин А.С., Толстых Н.Д., Подлипский М.Ю., Колотилина Т.Б., Вишневский А.В., Бенедюк Ю.П. Платинометальная минерализация дунит-верлитовых массивов гутаро-удинского междуречья (Восточный Саян) // *Геология рудных месторождений*. – 2013. – Т. 55, N 3. – С. 189-202.

68. Беневольский Б.И., Витковский И.М., Голенев В.Б. Основные недостатки оконтуривания и количественной оценки прогнозных ресурсов на примере объектов цветных и благородных металлов // Руды и металлы. – 2014. – N 2. – С. 25-29.
69. Reed S.J.B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy / Geology – New York: Cambridge University Press, 2005. – pp. 78-96.
70. Количественный электронно-зондовый микроанализ / перевод с англ. под ред. В. Скотта, Г. Лава. – М.: Мир, 1986. – сс. 61-101.
71. Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56, N 8. – С. 1473-1482.
72. Fournelle J., Cathey H., Pinard P.T., Richter S. Low voltage EPMA: experiments on a new frontier in microanalysis – analytical lateral resolution // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 109. – P. 012003.
73. Wuhrer R., Moran K. Low voltage imaging and X-ray microanalysis in the SEM: challenges and opportunities // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 109. – P. 012019.
74. Татаринев В.В., Финкельштейн А.Л., Кравцова Р.Г., Павлова Л.А. Определение состава микровключений самородного золота в матрице сульфидного минерала при рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе // Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 21, N 3. – С. 208-215.
75. Спиридонов Э.М. Голотип высококита – метаморфогенно-гидротермальный высококит (Pd,Ni)S из месторождения Норильск-1 // Вестник московского университета. Серия 4: Геология. – 2021. – N 2. – С. 79-86.
76. Бровченко В.Д. Эволюция сульфидных расплавов как основной фактор распределения и накопления элементов платиновой группы в норильских рудах: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 01.06.03 (петрология, вулканология) / Бровченко Валерия Дмитриевна. Москва, – 2023. – С. 89-94.
77. Митрофанов Ф.П., Баянова Т.Б., Вымазалова А., Габов Д.А., Грошев Н.Ю., Жиров Д.В., Казанов О.В., Калинин А.А., Карпов С.М., Корчагин А.У., Лауфек Ф., Плашил Я., Припачкин П.В., Рундквист Т.В., Савченко Е.Э., Серов П.А., Стэнли К.Д., Субботин В.В., Чащин В.В. Кольская платинометалльная провинция // ФИЦ КНЦ РАН. – 2023. – С. 83-85.
78. Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Сумма концентраций компонентов как показатель качества рентгеноспектрального микроанализа минералов // Геология и геофизика. – 2018. – Т. 59, N 11. – С. 1827-1835.

79. Балабонин Н.Л., Корчагин А.У., Субботин В.В., Нерадовский Ю.Н., Карпов С.М., Пахомовский Я.А., Савченко Е.Э. Минералы платиновых металлов и новые данные о главных минералах руд Федорово-Панского массива // Вестник МГТУ. – 2000. – Т. 3, N 2. – С. 179-204.
80. Yevstigneyeva T.L., Genkin A.D., Kovalenker V.A. Sobolevskite, a new bismuthide of palladium, and the nomenclature of minerals of the system PdBiPdTe-PdSb // International Geology Review. – 1976. – Vol. 18, N 7. – P. 856-866.
81. Григорьева А.В., Служеникин С.Ф., Волков А.В. Особенности распределения палладия в массивных рудах Октябрьского месторождения (Норильский район) // Труды ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2021. – № 18. – С. 130-133.
82. Генкин А.Д., Муравьева И.В., Теонева Н.В. Звягинцевит - природное интерметаллическое соединение палладия, платины, свинца и олова // Геология рудных месторождений. – 1966. – N 3. – С. 94-102.
83. Колотилина Т.Б., Мехоношин А.С., Орсов Д.А. Распределение элементов платиновой группы в сульфидных рудах ультрабазитовых массивов центральной части Восточного Саяна (юг Сибири, Россия) // Геология рудных месторождений. – 2016. – Т. 58, N 1. – С. 23-40.
84. Лаврентьев Ю.Г., Королюк В.Н., Усова Л.В. Второе поколение методов коррекции в рентгеноспектральном микроанализе: аппроксимационные модели функции распределения излучения по глубине // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59, N 7. – С. 678-696.
85. Татарин В.В., Кузаков А.С. Оценка характеристик возбуждения рентгеновского излучения под воздействием электронного зонда при 2D- и 3D-моделировании методом Монте-Карло // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2020. – N 3. – С. 37-45.
86. Онищенко С.А., Кузнецов С.К. Палладий-золотосульфидная минерализация в андезитах на месторождении Чудное (Приполярный Урал) // Вестник института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2019. – N 6. – С. 20-27.
87. Дёмина Т.В., Михайлов М.А. Температурная эволюция расплава $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ (по данным кристаллооптического изучения продуктов закалки) // Записки Российского минералогического общества. – 2012. – Т. 141, N 2. – С. 101-115.
88. Михайлов М.А., Демина Т.В. Изменение составов и метрики элементарных ячеек в рядах твердых растворов бериллиевого индиалита, кордиерита и берилла // Записки Всероссийского минералогического общества. – 1998. – N 3. – С. 22-37.

89. Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Дёмина Т.В., Белозерова О.Ю., Богданова Л.А. Кристаллохимический аспект преобразования вещества в ряду аморфный гель – кристаллический Mg-Be-Al-силикат в субсолидных условиях // Кристаллография. – 2015. – Т. 60, N 1. – С. 21-27.
90. Михайлов М.А., Дёмина Т.В., Белозерова О.Ю. Распределение видообразующих и примесных катионов между пирамидами роста граней пинакоида и призмы в кристаллах берилла, кордиерита и бериллиевого индиалита // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48, N 11. – С. 1189-1200.
91. Михайлов М.А., Дёмина Т.В., Мамонтова С.Г., Богданова Л.А. О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы MgO-BeO-Al₂O₃-SiO₂ // Записки Российского минералогического общества. – 2007. – Т. 136, N 7. – С. 199-213.
92. Печерская С.Г., Михайлов М.А., Дёмина Т.В., Богданова Л.А., Белозерова О.Ю. Симметрия и упорядочение соединений со структурой берилла в обогащенной магнием части системы бериллиевый индиалит – кордиерит – берилл // Кристаллография. – 2003. – Т. 48, N 3. – С. 409-415.
93. Михайлов М.А., Дёмина Т.В. Кристаллизация бериллиевого индиалита из собственного расплава в окислительных условиях // Кристаллография. – 2010. – Т. 55, N 4. – С. 741-748.
94. Михайлов М.А., Мамонтова С.Г., Зеленцов С.З., Дёмина Т.В., Белозерова О.Ю., Богданова Л. А. О сосуществовании химически сходных стабильной и метастабильных фаз в системе BeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – Т. 8. – С. 24-29.
95. Belozerova O.Yu., Mikhailov M.A., Demina T.V. Investigation of synthesized Be-bearing silicate glass as laboratory reference sample at X-ray electron probe microanalysis of silicates // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2017. – Vol. 127. – P. 34-41.
96. Мамонтова С.Г., Белозерова О.Ю. Изучение особенностей сокристаллизации сложных бериллийсодержащих силикатных фаз в зональных образцах методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа // Литосфера. – 2024. – Т. 24, N 2. - С. 416-423.
97. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // Geoscience Frontiers. – 2019. – Vol. 10, N 4. – P. 1285-1303.

98. Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., Polowniak M., Kita A., Sitko R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2011. – Vol. 26, N 12. – P. 2373-2390.
99. Томсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. – М.: Недра, 1988. – 385 с.
100. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. – М.: Наука, 2006. – 360 с.
101. Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А. Лежнев А.Е., Носенко С.В., Золотарева Н.И., Москвина И.Р. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2007. – Т. 73, № 1. – С. 12-22.
102. Сычев В.Г. Автоклавная пробоподготовка – важный этап современных методов элементного анализа. – М.: ВНИИА, 2006. – 24 с.
103. Белоусов Г.Е., Божевольнова Н.А., Галудзина А.И., Доброниченко В.В., Земцова Л.С., Копылова Л.Ф., Семенов Б.П., Хитров В.Г. Надежность анализа горных пород (факты, проблемы, решения) / Отв. ред. В.И. Рехарский. – М.: Наука, 1985. – 305 с.
104. Каталог ИГХ СО РАН: Стандартные образцы состава природных и техногенных сред. Стандартный образец состава дунита СДУ-1 (ГСО 4233-88) – [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.igx.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3413-standartnyj-obrazets-sostava-dunita?Itemid=746> . (дата обращения: 12.12.2024).
105. GeoReM: JP-1 (peridotite powder) Geological Survey of Japan – [Электронный ресурс]. – URL: http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp (дата обращения: 12.12.2024).
106. GeoReM: URL: DTS-1 (dunite powder) U.S. Geological Survey – [Электронный ресурс]. – URL: http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp (дата обращения: 12.12.2024).
107. Мысовская И.Н., Смирнова Е.В., Ложкин В.И. Интерференции полиатомных и двухзарядных ионов при многоэлементном анализе геологических проб методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и их минимизация с помощью прибора высокого разрешения // *Масс-спектрометрия*. – 2011. – Т. 8, № 4. – С. 242-258.
108. ФР.1.31.2010.06997 Методика выполнения измерений массовых долей 62 элементов в почвах, донных отложениях, горных породах и сплавах цветных металлов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МВИ 002-ХМС-2009) / Н.В. Федюнина, Т.А. Филипас, Л.М. Ивлева, А.Н. Маковенко. – Томск: ООО «Химико-аналитический центр «Плазма», 2009 (ред. 2015 г.). – 30 с.
109. Бокк Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. – 432 с.

110. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1969. – 248 с.
111. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. – М.: Химия, 2001. – 263 с.
112. Федеральный проект «Чистый воздух» / Национальный проект «Экология» – [Электронный ресурс]. – URL: <https://mnr-air.ru/home> – (дата обращения: 24.12.2024).
113. Амосова А.А., Чубаров В.М., Канева Е.В., Маркова Ю.Н. Определение основных породообразующих элементов, стронция и циркония рентгенофлуоресцентным методом для геохимической характеристики донных отложений // Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 21, № 1. – С. 16-24.
114. Чупарина Е.В., Парадина Л.Ф. Определение элементного состава продуктов сжигания углей рентгенофлуоресцентным методом // Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 21, № 3. – С. 216-224.
115. Пройдакова О.А., Васильева И.Е. Способ совершенствования схем пробоподготовки и атомно-абсорбционного анализа геохимических проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75, № 4. – С. 6-15.
116. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Изд-во Академии наук СССР. 1961. 413 с.
117. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78, № 1 (часть II). – С. 14-24.
118. ФР.1.31.2020.36185 Методика измерений массовых долей элементов в порошках органоминеральных проб методом атомно-эмиссионной спектromетрии с непрерывным введением вещества в плазму дугового разряда и интегральной регистрацией спектров фотодиодными линейками (СТП ИГХ-020-2019) / отв. исп. Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2019. – 42 с.
119. ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектromетрии с индуктивно-связанной плазмой. М.: Центр Исследования и Контроля Воды, 1998 (изд-е 2005). – 31 с.
120. НСАМ № 61-с Определение лития, натрия, калия, рубидия, цезия в силикатных горных породах и минералах-силикатах пламенно-спектрофотометрическим методом. М.: ВИМС, 2006. – 22 с.
121. Шабанова Е.В., Зак А.А., Погудина Г.А., Хмелевская И.М., Меньшиков В.И. Использование спектрометра Колибри-2 для определения Na, K, Li и Rb в геохимических

объектах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 1. Ч. II. – С. 98-104.

122. 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.

123. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. М.: Стандартинформ, 2009. – 51 с.

124. 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.

125. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. – М.: Наука, 1980. – 158 с.

126. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектроскопия для определения благородных металлов: современное состояние и перспективы / Аналитический контроль благородных металлов. Коллективная монография. Сер. "Мир химии" Под ред. Ю.А. Карпова, В.Б. Барановской, Л.П. Житенко. – М.: Техносфера, 2019. – С. 79-121.

127. ОСТ 41-08-205-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение / Н.С. Масалович, В.В. Аносов, С.С. Гусев, Л.Е. Беренштейн, В.Л. Рябев, В.С. Воробьев, В.И. Панева. – М.: ФГУП ВИМС, 2004. – 105 с.

128. 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 / С.С. Гусев, В.Л. Рябев, В.С. Воробьев, Н.С. Масалович, Л.Н. Любимова – М.: ФГУП ВИМС, 2004. – 24 с.

129. ОСТ 41-08-214-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа / Л.Е. Беренштейн, Н.С. Масалович, Г.Н. Гречишникова, Л.И. Тайчикова. – М.: ФГУП ВИМС, 2004. – 92 с.

130. ОСТ 41-08-265-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Статистический контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа / Н.С. Масалович, Г.Н. Гречишникова, Л.Е. Беренштейн, Е.С. Ярская. – М.: ФГУП ВИМС, 2004. – 80 с.

131. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978. 400 с.

132. 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>
133. Ma S.F., Wen H.L., Ma X.R., Wang L., Gong A.H., Cao Y.P., Qu W.J. Determination of 22 elements in iron, copper, zinc and lead sulphide ores by ICP-AES with four acids digestion // Bull. Miner. Petrol. Geochem. – 2011. – V. 30, № 1. – P. 65-72.
134. Wen J.B., Li K.Q., Xiang Z.B., Peng G.P. Simultaneous determination of forty elements in bauxite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Metall. Anal. – 2011. – V. 31, № 12. – P. 43-49.
135. ФР.1.31.2018.30266. Методика измерений массовых долей элементов в пробах руд и продуктов их переработки атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (МА ИАЦ-70-2010, редакция 2018 г.). – Иркутск: Иргиредмет, 2018. – 23 с.
136. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Прямое атомно-эмиссионное определение серебра и золота в геологических образцах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71, № 10. – С. 10-16.
137. ФР.1.31.2018.30266. Методика измерений массовых долей элементов в пробах руд и продуктов их переработки атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (МА ИАЦ-70-2010, редакция 2018 г.). – Иркутск: Иргиредмет, 2018. – 23 с.
138. ФР.1.31.2014.18476. Методика измерений массовых долей серы общей в пробах руд и продуктов их переработки методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (МА ИАЦ-73/01.00057/2012). – Иркутск: Иргиредмет, 2012. – 13 с.
139. ФР.1.31.2018.30265. Методика измерений массовых долей серы общей и сульфатной в рудах и продуктах их переработки гравиметрическим методом (МА ИАЦ-72/01.00057/2011, редакция 2018 г.). – Иркутск: Иргиредмет, 2018. – 18 с.
140. ФР.1.31.2019.33135. МА ИАЦ-43-2010. Методика измерений массовых долей золота и серебра в пробах руд золотосодержащих и продуктов их переработки пробирным методом и массовых долей золота пробирно-атомно-абсорбционным методом (редакция 2017 г.). – Иркутск: Иргиредмет, 2017. – 22 с.
141. ФР.1.31.2021.40283. Методика измерений массовых долей серебра в пробах руд и продуктов их переработки атомно-абсорбционным методом (МА ИАЦ-44/01.00057/2012, редакция 2020 г.). – Иркутск: Иргиредмет, 2020. – 25 с.
142. ФР.1.31.2022.44159. Методика измерений массовых долей меди, цинка, железа, кобальта, никеля, кадмия, свинца, марганца, сурьмы, мышьяка, висмута, теллура в пробах руд и продуктов их переработки атомно-абсорбционным методом (МА ИАЦ-49/01.00057/2013, редакция 2022 г.). – Иркутск: Иргиредмет, 2022. – 28 с.

143. НСАМ № 160-Х. Экстракционно-флуориметрическое определение селена с 2,3-диаминафталином. – М.: ВИМС, 1979. – 10 с.
144. ФР.1.31.2014.18483. Методика измерений массовых долей элементов: Na, Mg, Al, Si, P, S, Ca, K, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Pb, Sb, Ni, Cr, Co, Cd, Sn, Mo, Nb, Ta, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th, Bi, Hg, W, V, Ba, La и Ce в пробах руд золотосодержащих и продуктов их переработки рентгенофлуоресцентным методом (МА ИАЦ-53-2004). – Иркутск: Иргиредмет, 2014. – 15 с.
145. Мысовская И.Н., Смирнова Е.В., Ложкин В.И., Пахомова Н.Н. Новые данные по определению редких и рассеянных элементов в геологических стандартных образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75, № 10. – С. 60-66.
146. Бабкина Т.А., Лыткин П.Ю. Применение стандартных образцов состава минерального сырья в атомно-эмиссионном спектральном анализе с дуговым возбуждением спектров // Стандартные образцы в измерениях и технологиях: тезисы докладов. (Санкт-Петербург, 20-23 мая 2008 г.) – Санкт-Петербург, 2008. – С. 52-53.
147. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гриму. – Екатеринбург: Изд-во ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет - УПИ, 2002. – 200 с.
148. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. – М.: Недра, 1988. – 288 с.
149. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. / Под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
150. Долежал Я., Повонда П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. Пер. с чешского / Под ред. В.Г. Сочеванова. – М.: Мир, 1968. – 276 с.
151. РМГ 61-2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – М.: Стандартинформ, 2012. – 58 с.
152. Shtel'makh S.I., Zhilicheva A.N., Vasil'eva I.E. Determination of macro- and microelements concentrations by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry in the objects of the technogenic ecosystem // X-Ray Spectrometry. – 2024. – P. 1-17.
153. Об обеспечении единства измерений: Федер. закон Рос. Федерации 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собр. Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г.
154. Панков А.Н., Зырянова И.Н., Кремлева О.Н., Володина Е.М., Фокина Д.П., Суслова В.В. Потребность и потенциал импортозамещения стандартных образцов в Российской

федерации: анализ данных Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений // Эталоны. Стандартные образцы. – 2024. – Т. 20. № 1. – С. 47-58.

155. Р.50.2.031-2003. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристик стабильности. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 10 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

КОПИИ ПЛАНОВ НИР ПО ТЕМЕ-ПРОЕКТА НА 2024 Г.

Цели исследований 2024 г. направлены на

- получение новых знаний с помощью рентгеновских методов анализа об элементном составе образцов твердого осадка снегового покрова; лекарственных растений и препаратов, созданных на их основе; о вещественном и элементном составах микрофаз и микровключений в сульфидных медно-никелевых рудах; синтетических многокомпонентных бериллийсодержащих силикатных фаз; о фазовой стабильности кристаллических структур цеолитоподобных и микропористых фаз;
- расширение возможностей определения методом МС-ИСП низких содержания редкоземельных элементов в гипербазитах и ультрамафитах;
- повышение точности определения благородных металлов в геологических образцах с помощью уникальной сцинтилляционной атомно-эмиссионной методики;
- получение и обобщение новых данных об элементном составе стандартных образцов золы энергетических углей из коллекции ИГХ СО РАН.

Предполагаемые результаты 2024 г. и их возможная практическая применимость

Блок **РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА**

Рентгенофлуоресцентный метод анализа. Методика рентгенофлуоресцентного определения фтора в образцах твердого осадка снегового покрова техногенно нагруженных территорий. Обобщение отечественного опыта применения рентгенофлуоресцентного анализа лекарственных растений и препаратов, созданных на их основе, в сравнении с другими аналитическими методами.

Рентгеновская дифракция. Будет изучена фазовая стабильность минералов, механизмов структурной деформации и зависимости кристаллических структур цеолитоподобных и микропористых фаз от температуры с использованием высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции. Будут исследованы кристаллохимические особенности редких недостаточно изученных и новых минеральных видов.

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ и сканирующая электронная микроскопия. Будут разработаны методические приемы при определении Pd, Pt, в микрофазах и микровключениях минералов платиновой группы, а также элементного и состава матрицы (As, Te, Bi, Sb) сульфидных медно-никелевых рудах. Будет изучен фазовый и химический состав синтетических многокомпонентных бериллийсодержащих силикатных фаз со структурой β -кварца, петалита и берилла.

Блок РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕДУР ХИМИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ МЕТОДА МС-ИСП

Усовершенствована методика химической пробоподготовки природных образцов (гипербазитов и ультрамафитов) для определения низких содержаний редкоземельных элементов методом МС-ИСП.

Блок РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Изучен элементный состав образцов золы энергетических углей при использовании разработанных методик атомно-эмиссионной спектроскопии, учитывающих алгоритмы многомерной обработки спектральной информации. Практическая значимость – актуализация стандартных образцов из коллекции ИГХ СО РАН.

Выполнены сбор и анализ (экспертный профессиональный и статистический) экспериментального материала для оценки метрологических характеристик методики одновременного сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения валовых содержаний БМ.

Проведён экспертный и статистический анализ экспериментального материала для последующей оценки метрологических характеристик методики прямого одновременного атомно-эмиссионного определения валовых содержаний 30 макро- и микроэлементов в геологических образцах.

Блок МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ: РАЗВИТИЕ КОЛЛЕКЦИИ МАТРИЧНЫХ

Обобщены многолетние аналитические данные межлабораторных экспериментов и подготовлены материалы для актуализации стандартных образцов состава донного ила и донных отложений оз. Байкал из кластера «Современные осадочные породы» коллекции ИГХ СО РАН.

Определены особенности и сформулированы современные требования к проведению межлабораторного эксперимента по изучению вещества – кандидатов в стандартные образцы состава почв и золы (кластер «Почвы и зола»).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
НАУКОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРОЕКТА

Таблица Б.1

Показатель	Значение показателя
	2024 г.
Общее количество научных сотрудников – исполнителей, в т.ч.:	11
– академиков РАН	0
– член-корреспондентов РАН	0
– докторов наук	3
– кандидатов наук	8
– молодых ученых (до 39 лет включительно)	2
Количество основных публикаций, в т.ч.:	13
– монографий	0
– статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых в WoS и Scopus	7
– статей, опубликованных по теме проекта в журналах, индексируемых только в РИНЦ	1
– объектов интеллектуальной собственности (патентов и других РИД)	0
– докладов в материалах конференций	5

ПРИЛОЖЕНИЕ В

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ПРОЕКТА

Статьи опубликованные:

1. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бухбиндер Г.Л. Новый стандартный образец вольфрамового концентрата для разработки многоэлементных методик анализа // Эталонные. Стандартные образцы. – 2024. – Т. 20, № 2. – С. 33-64. <https://doi.org/doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-33-64>.
2. Канева Е.В., Белозерова О.Ю., Радомская Т.А., Шендрик Р.Ю. Ридмерджерит и стиллуэллит-(Се) из щелочного массива Дара-й-Пиоз: к вопросу о высокотемпературном поведении боросиликатов // Литосфера. – 2024. – Т. 24, № 2. – С. 326-340. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-326-340>.
3. Мамонтова С.Г., Белозерова О.Ю. Изучение особенностей сокристаллизации сложных бериллийсодержащих силикатных фаз в зональных образцах методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа // Литосфера. – 2024. – Т. 24, № 2. – С. 416-423. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-416-423>.
4. Chuparina E.V., Revenko A.G. Application of X-ray spectral analysis in Russia to determine chemical elements in medicinal plants // Journal of Analytical Chemistry. – 2024. Vol. 79, № 12. – P. 1679-1693. <https://doi.org/10.1134/S1061934824701247>.
5. Kaneva E., Belozerova O., Radomskaya T., Shendrik R. Crystal chemistry, Raman and FTIR spectroscopy, optical absorption, and luminescence study of Fe-dominant sogdianite // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. – 2024. – Vol. 239, № 5-6. – P. 183-197. <https://doi.org/10.1515/zkri-2023-0055>.
6. Pashkova G.V., Nikonova A.A., Dylgerova S.D., Chuparina E.V., Maltsev A.S., Zhilicheva A.N., Belozerova O.Yu., Paradina L.P., Glyzina O.Y., Khanaev I.V. Applicability of total reflection x-ray fluorescence for heavy metal analysis in Lake Baikal sponges // X-Ray Spectrometry. – 2024. – Vol. 53, № 6. – P. 464-474. <https://doi.org/10.1002/xrs.3396>.
7. Chubarov V.M., Maltsev A.S., Amosova A.A., Chuparina E.V., Prosekin S.N., Sokolnikova J.V. Investigation of snow cover solid phase using total-reflection x-ray fluorescence method for an assessment of the environmental pollution // X-Ray Spectrometry. – 2024. – Vol. 53, № 5/ – P. 374-381. <https://doi.org/10.1002/xrs.3384>.
8. Shabanova E.V., Zak A.A., Vasil'eva I.E. Chemical sample preparation of plant materials in tunnel-type microwave decomposition systems for elemental analysis // Journal of Analytical Chemistry – 2024. – Vol. 79, № 3. – P. 287-302. <https://doi.org/10.1134/S1061934824030134>
(Шабанова Е.В., Зак А.А., Васильева И.Е. Химическая пробоподготовка растительных материалов в системах микроволнового разложения туннельного типа для элементного

анализа // Журнал аналитической химии. – 2024. – Т. 79, № 4. – С. 332-351.
<https://doi.org/10.31857/S0044450224040035>).

Статьи, принятые к печати:

1. Николаев А.В., Финкельштейн А.Л., Белозерова О.Ю., Мехоношин А.С. Особенности определения состава палладиевых минеральных фаз микронных размеров методами электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа // Вестник ТГУ. Химия. – 2024.
2. Belozerova O.Yu., Antipin V.S., Kushch L.V., Odgerel D. Investigation of rare-metal granites, pegmatites, and metasomatites minerals of Mongolia by scanning electron microscopy and X-ray electron probe microanalysis methods // X-Ray Spectrometry. – 2024. – P. 1-10.
<https://doi.org/10.1002/xrs.3428>.
3. Chuparina E.V., Belogolova G.A., Baenguev B.A., Sokolnikova Ju.V., Zarubina O.V. Application of some calibration strategies in comparison to determine Cr, Ni, Cu, Zn, As, and Pb in contaminated plants by wavelength dispersive X-ray fluorescence // X-Ray Spectrometry. – 2024. – P. 1-10. <https://doi.org/10.1002/xrs.3440>.
4. Shtel'makh S.I., Zhilicheva A.N., Vasil'eva I.E. Determination of macro- and microelements concentrations by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry in the objects of the technogenic ecosystem // X-Ray Spectrometry. – 2024. – P. 1-17.
<https://doi.org/10.1002/xrs.3443>.

Публикации в материалах конференций:

1. Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А., Lacalamita M., Mesto E., Schingaro E. Особенности высокотемпературной дегидратации редких слоистых Са-(Na)-(К)- силикатов // XX Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов и VI Международное совещание по органической минералогии: Тезисы докладов / Санкт-Петербург (17-21 июня 2024 г.) / Санкт-Петербургский Государственный Университет (СПбГУ), Российское Минералогическое общество (РМО), Комиссия РМО по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов, Комиссия РМО по органической минералогии и биоминералогии. – СПб.: СПбГУ, 2024. – С. 156.
2. Канева Е.В., Lacalamita M., Mesto E., Schingaro E., Шендрик Р.Ю. Высокотемпературная кристаллохимия сложных слоистых силикатов щелочных пород Мурунского массива // XIV Всероссийская научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования»: Материалы конф. / Екатеринбург (28 мая – 1 июня 2024 г.) – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 2024. – С. 61.
3. Печерская С.Г. Методология исследования бериллиевого индиалита и генетически связанных с ним фаз в работах М.А. Михайлова // XX Международное совещание по

кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов и VI Международное совещание по органической минералогии: Тезисы докладов / Санкт-Петербург (17-21 июня 2024 г.) / Санкт-Петербургский Государственный Университет (СПбГУ), Российское Минералогическое общество (РМО), Комиссия РМО по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов, Комиссия РМО по органической минералогии и биоминералогии. – СПб.: СПбГУ, 2024. – С. 140.

4. Амосова А.А., Чубаров В.М., Просекин С.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ твердого осадка снегового покрова в окрестностях промышленных зон с целью оценки техногенной нагрузки алюминиевого производства и тепловых электростанций на урбанизированные территории // Геология на окраине континента: Материалы III Молодежной научной конференции-школа с международным участием / Владивосток (16-20 сентября 2024 г.) / ДВГИ ДВО РАН. – Владивосток: Издательство Дальневосточного федерального университета, 2024. – 1 CD-ROM; [199 с.]. – С. 140-144 – <https://doi.org/10.24866/7444-5774-7>.

5. Амосова А.А., Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентный анализ малых навесок в геохимии, геоэкологии и археологии // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Сборник тезисов докладов в 7 томах. Т. 2. / Федеральная территория «Сириус» (7-12 октября 2024 г.) – М.: ООО «Буки Веди», 2024. – С. 506.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

СПИСОК КОНФЕРЕНЦИЙ С УЧАСТИЕМ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ ПРОЕКТА

- XX Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов и VI Международное совещание по органической минералогии, г. Санкт-Петербург, 17-21 июня 2024 г. (<https://events.spbu.ru/events/minerals-2024>)
 - 1) Печерская С.Г. Методология исследования бериллиевого индиалита и генетически связанных с ним фаз в работах М.А. Михайлова (устный доклад);
 - 2) Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А., Lacalamita M., Mesto E., Schingaro E. Особенности высокотемпературной дегидратации редких слоистых Са-(Na)-(К)-силикатов (устный доклад).
- XIV Всероссийская научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования», г. Екатеринбург, 28 мая – 1 июня 2024 г., (<http://www.igg.uran.ru/?q=ru/node/2652>)
 - 1) Канева Е.В., Lacalamita M., Mesto E., Schingaro E., Шендрик Р. Высокотемпературная кристаллохимия сложных слоистых силикатов щелочных пород Мурунского массива (пленарный доклад).
- III Молодежная научная конференция-школа с международным участием «Геология на окраине континента», г. Владивосток, 16-20 сентября 2024 г. (<https://yconf2024.fegi.ru/>)
 - 1) Амосова А.А., Чубаров В.М., Просекин С.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ твердого осадка снегового покрова в окрестностях промышленных зон с целью оценки техногенной нагрузки алюминиевого производства и тепловых электростанций на урбанизированные территории (устный доклад)
- XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии Посвящённый 190-летию Д.И. Менделеева и 300-летию основания Российской академии наук, Федеральная территория «Сириус», 7-12 октября 2024 г. (<https://mendeleevcongress.ru/>)
 - 1) Амосова А.А., Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентный анализ малых навесок в геохимии, геоэкологии и археологии (стендовый доклад)

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ ПРОЕКТА

Научные сотрудники

1. Айсуева Т.С. науч. сотр., канд. хим. наук
2. Белозерова О.Ю. ст. науч. сотр., канд. хим. наук
3. Васильева И.Е. гл. науч. сотр., д-р техн. наук
4. Зарубина О.В. ст. науч. сотр., канд. геол.-мин. наук
5. Канева Е.В. ст. науч. сотр., канд. геол.-мин. наук
6. Печерская (Мамонтова) С.Г. науч. сотр., канд. геол.-мин. наук
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

Инженерно-технический персонал

11. Галкина Т.Н. вед. инженер
12. Копылова В.С. ст. инженер
13. Короедов В.Н. вед. инженер
14. Кунгурцева Т.И. вед. инженер
15. Подумова Л.В. ст. инженер
16. Сокольникова Ю.В. нач. подразделения, канд. хим. наук
17. Романова А.С. вед. инженер
18. Суслопаров Д.А. вед. инженер (с 2022 г. по настоящее время мобилизован на СВО)
19. Чернышова О.М. вед. инженер