
ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ИНИЦИАТИВНЫМ ПРОЕКТАМ ИГХ СО РАН

Лаборатория рентгеновских методов анализа

Развитие теории, совершенствование методического, метрологического и программного обеспечения методов анализа объектов геохимических исследований

- **Группа рентгенофлуоресцентного анализа**

Проведено изучение распределения элементов во мхах с целью использования их в качестве индикаторов состояния природной среды побережья оз. Байкал.

Изучены распределения элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr стандартного образца состава мышечной ткани байкальского окуня БОк-2. Оценены метрологические характеристики методики РСА определения содержания элементов в порошках тканей рыб.

Проведены исследования спектров марганцевых руд и железомарганцевых конкреций, исследована возможность использования спутниковых линий К-спектра для определения валентного состояния марганца и железа.

(Отв. исполнители д.т.н. А.Л. Финкельштейн, д.х.н. Т.Н. Гуничева)

- **Группа рентгеноспектрального микроанализа.**

Разработаны методики, применительно к разным объектам:

– Методика определения содержания оксидов редкоземельных элементов: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Dy и Tm в искусственно выращенных силикатных соединениях. Изучение структуры этих соединений показало, что часть из них не имеет аналогов в природе.

– Методика исследования оксидов и силикатов с высоким содержанием ванадия и хрома. Изучен состав, зональность и изоморфизм шпинелей, турмалинов и слюд из хром-ванадий содержащих кварцитов Слюдянского комплекса.

– Методика исследования минералов основной массы кимберлитов методом РСМА. Изучены минеральный состав и химический состав минералов

кимберлитов большинства алмазоносных трубок Якутской провинции.

- Методика РСМА амазонитов на основные (Na, Al, Si, K) и примесные (Rb, Cs, Pb) элементы
- Методика РСМА бериллиевых минералов
- Методика определения состава колумбитов методом РСМА.
- Методика изучения неорганических компонентов в створках диатомовых водорослей методом РСМА.
- Основы методики определения состава примесей в золоте методом РСМА.
- Методика изучения микрометеоритов методом РСМА.

Аттестован стандартный образец колумбита КТ-1. Дата выпуска стандартного образца - август 2012 г.

(Отв. исполнители к.х.н. Л.А. Павлова, к.х.н. Л.Ф. Суворова, к.х.н. О.Ю. Белозерова)

• **Группа рентгеноструктурного анализа**

Впервые обнаружено, что сателлитные рефлексы, которые исчезают с дифрактограмм нагретого выше 600° С модулированного лазурита, могут вновь появляться на его дифрактограммах при охлаждении образца. Предположено, что при отжиге лазурита в его структуре происходят два различных по кинетике термически активированных процесса. Первый процесс – расширение каркаса, его причиной является увеличение угла Si-O-Al с возрастанием температуры. Процесс обратимый, определяется сдвиговым механизмом, в ходе процесса тетраэдры каркаса изменяют свою ориентацию, но остаются в своих субъядерках. Второй процесс – выравнивание в структуре периодических локальных искажений носит диффузионный характер. В ходе второго процесса межкаркасные ионы переходят из одной субъядерки в другую, поэтому второй процесс должен быть более продолжительным, чем первый. Сделан вывод о том, что при комнатной температуре основную роль в создании в базовой структуре периодических химических искажений играет подструктура межкаркасных ионов. Гибкий каркас лишь приспособливается к

ней, но создает соответствующие геометрические искажения основной структуры, которые, по-видимому, вносят основной вклад в интенсивность сателлитных отражений.

Полученные результаты интерпретированы следующим образом. При повышении температуры образца активируются оба процесса, однако расширение каркаса происходит намного быстрее, чем диффузия межкаркасных ионов, при этом периодические искажения каркаса выравниваются и сателлитные рефлексы исчезают с дифрактограмм. При понижении температуры каркас сжимается и опять приспособливается к конфигурации подструктуры межкаркасных катионов, не успевшей или успевшей измениться за это время. После 2,5 ч отжига при 600° С сателлиты на дифрактограммах охлажденного образца восстанавливаются, после 24 ч – не восстанавливаются. Следовательно, в первом случае конфигурация межкаркасных ионов не изменилась, а во втором случае в результате диффузии произошло разупорядочение межкаркасных ионов, которое привело к истинному снятию модуляции.

(Отв. исполнитель к.г.-м.н. А.Н. Сапожников).

Химико-аналитическая лаборатория

Развитие теории, совершенствование методического, метрологического и программного обеспечения методов анализа объектов геохимических исследований

- Испытаны альтернативные (ранее используемым) способы пробоподготовки горных пород к ИСП-МС анализу сплавлениями с метаборатом лития в графитовых тиглях с пиропокрытием в потоке аргона и в платиновых тиглях с содой и бурой.

Установлено, что способ сплавления в платиновых тиглях с содой и бурой позволяет уменьшить продолжительность пробоподготовки, но есть проблемы с определением элементов группы железа, так как применяемые реактивы имеют недостаточно высокую марку чистоты. Этот способ может быть рекомендован для пробоподготовки осадочных горных пород карбонатного состава.

Опробованный способ сплавления с метаборатом лития в графитовых тиглях в потоке аргона разрешает проблему определения элементов группы железа. Этот способ является более предпочтительным для анализа горных пород кислого состава при условии приобретения метабората лития марки «особой чистоты», достаточного количества графитовых тиглей с пиропокрытием, муфельной печи с устройством подвода аргона и шейкера с подогревом.

Таким образом, установлено, что следует использовать оба метода пробоподготовки в зависимости от состава исследуемых горных пород. *(Исполнитель Н.Н. Пахомова).*

- На примере Cd, формы которого диагностированы с помощью оригинальной методики атомно-абсорбционной спектрометрии термовыхода элемента (ААСТВ) в трех совместно полученных в гидротермальных условиях минералах, показаны возможности различных версий метода статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ), разработанного совместно с лабораторией экспериментальной геохимии. Полученные данные подтверждают возможность использования СВАДМ для определения структурной составляющей примеси микроэлемента на полуколичественном уровне.

(Исполнители: д.х.н. В.Л. Таусон, к.х.н. И.Ю. Пархоменко, к.ф.-м.н. В.И. Меньшиков)

- Введен в работу новый современный многоканальный спектрометр для пламенной фотометрии «Колибри» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» г. Новосибирск, приобретенный за счет средств импортозамещения. Спектрометр в лаборатории был совмещен с газовой горелкой (атомизатором) от прибора Модели 303 фирмы Perkin Elmer.

Спектрометр предназначен для решения задач одновременного определения щелочных металлов методом пламенной фотометрии в заводских и исследовательских лабораториях. Спектрометр создан по схеме Эберта-Фасти на основе плоской дифракционной решетки и линейки фотодиодов. Его оптическая схема оптимизирована для получения спектра

высокого качества в любой из областей, лежащих в спектральном интервале 190-1100 нм. Герметичный корпус спектрометра наполнен азотом с избыточным давлением для увеличения срока службы. При обработке данных используется программный пакет «Атом». Прибор протестирован по прилагаемой к нему инструкции и осваивается при анализе реальных проб.
(Исполнители: к.ф.-м.н. В.И. Меньшиков, Л.В. Алтухова, к.х.н. О.А. Пройдакова, Т.В. Ожогина, Г.А. Погудина, И.М. Хмелевская)

- Выполнялись работы по международной программе тестирования аналитических лабораторий (GeOPT, этап 32, базальт, WG-1).

(Исполнители: Н.Н. Пахомова, к.х.н. Ю.В. Сокольникова, к.х.н. О.А. Пройдакова, Т.М. Воронова, Е.В. Савенкова, Л.В. Алтухова, Г.А. Погудина, М.Г. Кажарская)

Лаборатория ОСА и СО

Развитие теории, совершенствование методического, метрологического и программного обеспечения методов анализа объектов геохимических исследований

- **Сцинтилляционный дуговой атомно-эмиссионный анализ на благородные металлы.**

Исследовано влияние макросостава (Na, K, Fe, Ti) и мешающих микрокомпонентов (W, Cu, Ni, Co, Cr) на интенсивность сцинтилляционных сигналов аналитических линий Au и Ag, Pt и Pd в образцах хромовых, железных и медно-никелевых руд, почв и донных отложений. Предложены приёмы их оперативного выявления и снижения влияния матричных и спектральных помех разбавлением образцов нейтральными средами. Разработанные методические приёмы для спектрального прибора с высокоскоростной МАЭС обеспечили улучшение точности результатов и пределов определения благородных металлов сцинтилляционным АЭА (Табл. 12).

(Исполнители: д.т.н. И.Е. Васильева, к.т.н. Е.В. Шабанова, А.Е. Бусько)

Таблица 12.

Сравнение диапазонов определения благородных металлов сцинтилляционным дуговым АЭА при регистрации спектров высокоскоростной МАЭС и ФЭУ

| Аналит | Кларк, г/т | Нижняя и верхняя границы диапазона определения аналитов, г/т | | | |
|--------|---------------|---|--------|------------------|------|
| | | C _{min} | | C _{max} | |
| | | ФЭУ | МАЭС | ФЭУ | МАЭС |
| Ag | 0,06 | 0,01 | 0,02 | 10 | 10 |
| Au | 0,004 | 0,03 | 0,004 | 10 | 15 |
| Pt | 0,005 | 0,10 | 0,03 | 10 | 9 |
| Pd | 0,01 | 0,005 | 0,0013 | 10 | 12 |

- **Атомно-эмиссионное определение Ni, Co, V и Cr**

Изучено влияние величины аналитической пробы на погрешность неоднородности и результаты определения Cr, Co, Ni и V в горных породах с привлечением данных аттестации, полученных по программе GeoPT и различными аналитическими методами (ААА, РФА, ИСП-МС). Показано значимое влияние формы вхождения элемента на однородность распределения элемента и необходимость учёта величины общей погрешности результатов при использовании ограниченной аналитической пробы при АЭА и ИСП-МС. Влияние величины аналитической пробы, вероятно, является одной из причин широкого интервала содержаний, представляемого всеми участниками Международной программы тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT.

(Исполнители: к.х.н. А.И. Кузнецова, В.А. Русакова, к.г.-м.н. О.В. Зарубина)

- **Эмиссионное определение фтора по способу вдувания-просыпки.**

Разработана высоко производительная технология эмиссионного определения фтора по способу вдувания-просыпки в разнообразных по составу геохимических пробах. Использование многомерного статистического анализа (ИПП АРДЭС) для учёта спектральных помех и матричных влияний привело к увеличению информативности анализа, повышению качества аналитических результатов: снижению предела обнаружения, расширению диапазона определяемых содержаний (Табл. 13).

(Исполнители: к.ф.-м.н. Е.В. Шабанова, Ю.А. Забанов, О.М. Чернышова)

Таблица 13.

Прирост информативности при компьютерной обработке данных

| Методика определения F | Тип градуировочной зависимости | Объекты анализа | Диапазон содержаний, % мас. | Информативность, бит |
|------------------------|--------------------------------|--|-----------------------------|----------------------|
| НСАМ № 180-С | ГЗ-1 | горные породы, руды | 0,03-10 (2) | 80 |
| ПО АТОМ | ГЗ-1 | горные породы, руды | 0,006-5 (1) | 82 |
| | ГЗ-2 | осадки, почвы, шлак, зола | 0,015-2 (0,5) | 56 |
| ИПП АРДЭС | ПЛС | горные породы, руды, осадки, почвы, шлак, зола | 0,006-5 (3) | 166 |

• **Совершенствование комплекса аналитических методов и методик для определения примесей в продуктах производства кремния.**

Определены условия химической пробоподготовки кварцитов для определения примесей методом ИСП-МС [3], а также трихлорсилана и четырёххлористого кремния методом дугового АЭА [4].

Расширены аналитические возможности методики атомно-эмиссионного определения примесей в трихлорсилане и четырёххлористом кремнии.

(Исполнители: д.т.н. И.Е. Васильева, к.х.н. Ю.В. Сокольникова, к.х.н. О.А. Пройдакова, к.т.н. Е.В. Шабанова)

• **Схема применения комплекса аналитических методов для анализа почв урбанизированных территорий.** Проведено сравнение аналитических возможностей различных атомно-эмиссионных, атомно-абсорбционных и рентгенофлуоресцентной методик определения валовых содержаний токсичных и биофильных элементов и их подвижных форм для анализа почв. Полученные при проведении интеркалибровок данные хорошо сопоставимы между собой и свидетельствует о корректных условиях выполнения аналитических процедур. Предложен рациональный комплекс методик определения в почвах валовых содержаний 33 элементов и подвижных форм 28 элементов с нижними границами менее кларков и ПДК, обеспечивающий снижение финансовых затрат при проведении экогеохимических работ (Табл. 14).

(Исполнители: д.т.н. И.Е. Васильева, к.т.н. Е.В. Шабанова, к.х.н. О.А. Пройдакова, д.х.н. Т.Н. Гуничева, А.Е. Бусько, Ю.А. Забанов, О.М. Чернышова, к.ф.-м.н. В.И. Меньшиков)

Таблица 14.

Рациональный комплекс методик анализа почв урбанизированных территорий

| Определяемые элементы | Методы анализа | | | | |
|-------------------------------|------------------|------------------------------------|--|--|-------------------|
| | Твёрдое вещество | | Раствор | | |
| | РФА | АЭС-ДР | | АЭС-ИСП | ПАЭС |
| Испарение из канала электрода | | Вдувание-просыпка | | | |
| Валовые содержания | S | Si, Al, Mg, Ca, Fe, Ti, Mn, Ba, Sr | B, P, Ni, Co, V, Cr, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Bi, Cd, Sb, As, F, Li | Se, Hg | Na, K, Li, Rb, Cs |
| Подвижные формы | | – | | Si, Al, Mg, Ca, Fe, Ti, Mn, P, Ba, Sr, B, Ni, Co, V, Cr, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Bi, Cd, S, Se, Sb, As, Hg | Na, K, Li, Rb, Cs |

- **Стандартные образцы состава природных и техногенных сред.**

Предложены приёмы исследования фазового состава методом РСМА, оценивания неоднородности распределения микроэлементов, неопределённости аттестованных значений массовой доли и стабильности материала СО.

(Исполнители: д.т.н. И.Е. Васильева, к.х.н. Е.А. Анчутина, к.т.н. Е.В. Шабанова, к.х.н. О.В. Зарубина, В.Е. Суслопарова, Л.А. Персикова, к.г.-м.н. В.А. Романов, В.А. Шибанов)

- **Разработанные и утверждённые стандартные образцы состава:**

- ГСО состава горной породы **субщелочной гранит СГ-4** (№ 10135-2012) / Отв. исп. д.т.н. И.Е. Васильева, к.х.н. Е.А. Анчутина.
- СОП состава **колумбита-танталита для РСМА** (СОП 15351-2-2012) / Отв. исп. к.х.н. Л.А. Павлова, к.х.н. Е.А. Анчутина.
- СОП состава **концентрата вольфрамитолюбнеритового (твердосплавного) КВГ(Т)-2012** (СОП 15391-2012) / Отв. исп. д.т.н. И.Е. Васильева, к.т.н. Е.В. Шабанова.
- Продлен срок действия документации на 4 ГСО: ГБПг-1, ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1 / Отв. исп. д.т.н. И.Е. Васильева, В.Е. Суслопарова